Über Umsetzungen des Isopropylidenmalonesters und ähnlicher Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Eitel-Fritz Meisel

aus **Leipzig.**

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Leipzig
Pohstsche Buchdruckerei
1915.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und Hantzsch.

Leipzig, den 9. März 1915.

Der Procancellar:
Zimmern.

Parallelpublikation: J. Scheiber und F. Meisel: Über die Anlagerung von Diacylmethanen an Verbindungen vom Typ des Isopropylidenmalonesters. B. 48, 238. (1915).

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545813_0036

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. C. Paal,

sage ich für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. J. Scheiber

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich dabei in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Allgemeiner und theoretischer Teil . . . . . 1—22

Experimentelles . . . . . 23—58

I. Darstellung von Isoalkylidenverbindungen . . 23—34

A. Isopropyliden-Malonester 23

B. Isopropyliden-Acetessigester 25

C. Isopropyliden-Cyanessigsäureäthylester 27

D. Isopropyliden-Cyanessigsäuremethylester 30

E. Isobutyliden-Cyanessigester 31

F. Isovaleryliden-Cyanessigester 32

G. Acetophenonyliden-Cyanessigester , ... 32

II. Über die aus Isopropylidencyanessigsäuremethyl- bezw. -äthylester mit alkoholischem Kali erhältlichen Produkte . . . . . , ... 34—37

III. Umsetzungen von Isoalkylidenverbindungen mit Diacylmethanen . . . . . 37—57

A. Versuche mit Isopropylidenmalonester . . . . . 37—46

1.) Isopropylidenmalonester und Acetessigester . 37

2.) Isopropylidenmalonester und Cyanaceton . . 41

3.) Isopropylidenmalonester und Cyanessigester . 43

4.) Isopropylidenmalonester und Acetylaceton . . 44

B. Versuche mit Isopropylidenacetessigester . . . . 46—47

1.) Isopropylidenacetessigester und Malonester . 46

2.) Isopropylidenacetessigester und Cyanessigester 47

3.—4.) Isopropylidenacetessigester und Acetylaceton bezw. Cyanaceton 47

C. Versuche mit Isopropylidencyanessigsäuremethyl- bezw. -äthylester 47

1.—4.) Isopropylidencyanessigsäuremethyl- bezw. -äthylester und Acetessigester, Malonester, Cyanessigester und Acetylaceton 47

D. Versuche mit Isobutylidencyanessigester 48

Isobutylidencyanessigester und Acetessigester . . 48

E. Versuche mit Acetophenonylidencyanessigester . . 48—49

Acetophenonylidencyanessigester und Acetessigester 48

F. Versuche mit Mesityloxyd . . . . . 49—55

1.) Mesityloxyd und Cyanessigsäureäthylester . . 49
2.) Mesityloxyd und Cyanessigsäuremethylester . . 53
3.) Mesityloxyd und Acetylaceton 54
H. Versuche mit Dimethylakrylsäureester . . . . 56—57
1.) Dimethylakrylester und Acetessigester . . . 56
2.) Dimethylakrylester und Acetylaceton 57
IV. Umsetzungen von Chloracetol mit den Natriumsalzen von Diacylmethanen . . . . . 57—58
1.) Chloracetol und Acetessigester 57
2.) Chloracetol und Malonester 58
3.) Chloracetol und Cyanessigester 58
Zusammenfassung . . . . . 59—63

Allgemeiner und theoretischer Teil.

Die Vereinigung von Aldehyden und Ketonen mit Stoffen, die eine reaktionsfähige Methyl- oder Methylengruppe besitzen, vollzieht sich allgemein nach folgendem Schema:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!>\!CO + H_2C\!<\!\begin{matrix}ac\\x\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix}ac\\x\end{matrix} + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!>\!CO + 2H_2C\!<\!\begin{matrix}ac\\x\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!>\!C\!\begin{matrix}/\,CH\!<\!\begin{matrix}ac\\x\end{matrix}\\\backslash\,CH\!<\!\begin{matrix}ac\\x\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

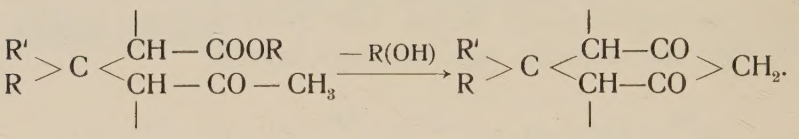
$R' = H$, Alkyl, Aryl. — $x = H$ bezw. Acyl.

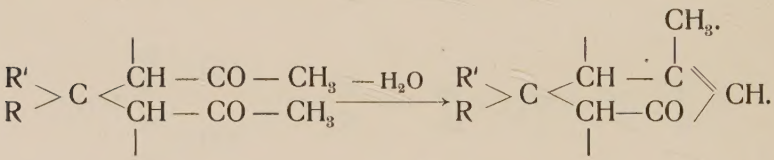
Diese Reaktionen lassen sich unter Verwendung von Aldehyden mit großer Leichtigkeit durchführen, wie durch die Arbeiten von L. Claisen,[1]) E. Knoevenagel,[2]) T. Komnenos[3]) u. a. in weitgehendem Maße dargetan ist. Bei Benutzung von Ketonen hingegen ist nur schwierig eine Umsetzung zu erreichen. Aus diesem Grunde ist die Zahl der hierbei entstehenden Verbindungen eine noch sehr geringe. Näher bekannt sind nur einige Kondensationsprodukte des Acetons mit Aceton, Malonester, Acetessigester und Cyanessigester, außerdem durch eine Patentvorschrift von E. Knoevenagel[4]) einige des Acetons mit Cyanessigsäure und Malonsäure, sowie des Mesityloxyds und Acetophenons mit Cyanessigsäure. Ferner wäre an dieser Stelle noch der auf einem anderen Wege zugängliche Dimethylakrylsäureester[5]) zu erwähnen.

---

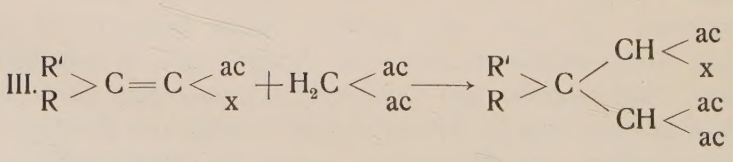
[1]) A. 218 121. (1883.)
[2]) A. 281. 25. (1894), A. 288. 321 (1895), A. 303. 223 (1899).
[3]) A. 218. 145. (1883).
[4]) D. R. P. 162281. C. 1905. II. 726.
[5]) Weinig, A. 280. 253. (1894.)

Die Kombinationsprodukte von 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol einer reaktionsfähiges Methylen enthaltenden Verbindung sind nun dadurch ausgezeichnet, daß sie im Falle des Besitzes einer Methyl- und einer Karbonylgruppe in 1,6 Stellung sehr leicht zum Übergang in cyklische Derivate geneigt sind. Soweit die Stoffe solcher Art δ-Ketonsäureester sind, liefern sie dabei Diketocyklohexane, während 1,5 Diketone Cyklohexenone ergeben.





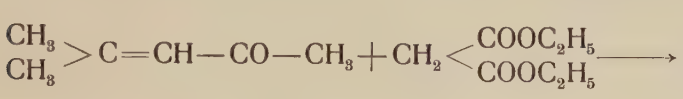
Diese Reaktionen erlangten eine besondere Bedeutung dadurch, daß man durch Einwirkung eines Diacylmethans auf eine Alkylidenmonoverbindung ohne Schwierigkeit Alkylidendiderivate herstellen kann, welche die Aldehydgruppe mit zwei verschiedenen Resten vereinigt haben. Der Prozeß verläuft gemäß der Gleichung:

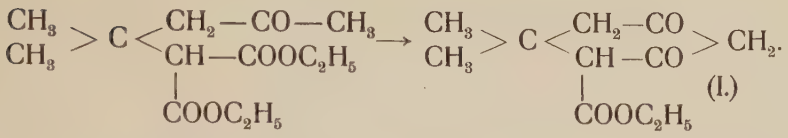


Dies bei Alkylidendiderivaten allgemein beobachtete Verhalten trifft auch für die Isoalkylidendiderivate zu, zu deren Gewinnung man die gleichen Methoden verwenden kann, wie sie für die Alkylidendiderivate angegeben sind.

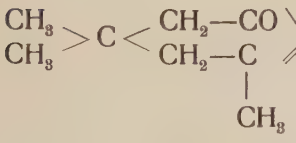
Die Erzeugung von zyklischen Derivaten aus Isoalkylidendiverbindungen ist indes bisher nur in einer sehr geringen Zahl von Beispielen bekannt. So wurden gewonnen Dimethylhydrore-

sorcinsäureester (I) durch Alkoholabspaltung aus dem primär gebildeten Anlagerungsprodukt von Malonester an Mesityloxyd[1]):

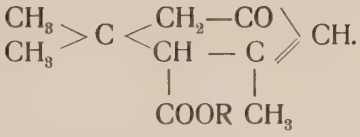




Ferner ist durch Abspaltung von Alkohol und Ersatz einer Karbäthoxylgruppe durch Wasserstoff aus dem Anlagerungsprodukt von Acetessigester an Mesityloxyd das Isophoron (II.) erhalten worden[2]) und schließlich ist eine Synthese des Isophoronkarbonsäureesters (III.) durch Kombination von Acetessigester mit Isopropylidenacetessigester ausgeführt worden.[3])



II.

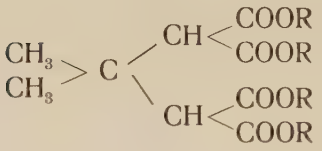


III.

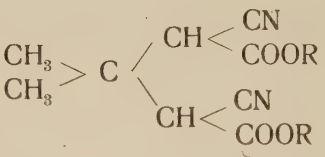
Von symmetrischen Isoalkylidendiderivaten oder von unsymmetrischen Verbindungen dieser Art, die nicht die Möglichkeit eines Ringschlusses besitzen, sind ebenfalls einige dargestellt worden. Dabei handelt es sich um den durch Einwirkung von Malonester auf Isopropylidenmalonester erhältlichen ββ-Dimethylpropantetrakarbonsäureester (IV.)[4]), ferner um den Isopropylidendicyanessigester (V.)[5]), um den ββ-Dimethylpropantrikarbonsäure-

[1]) Komppa, B. 32, 1421 (1899). Vorländer, A. 294, 300 (1897).
[2]) Knoevenagel, A. 297, 134, 185 (1897).
[3]) Merling u. Welde, A. 366, 141 (1909); B. 38, 979 (1905).
[4]) A. Meyenberg, B. 28, 785 (1895); W. Trevor Lawrence, Proc. Chem. Soc. 15, 62; C. 1899 I. 921; A. Kötz u. J. Sielisch, J. pr. 75, 498 (1907).
[5]) G. Komppa, B. 33, 3531 (1900).

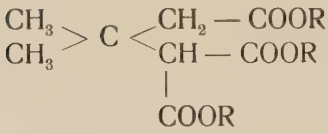
ester (VI.) (aus Dimethylakrylsäureester und Malonester)[1]) und um den α-Cyan-ββ Dimethylpropandikarbonsäureester (VII.) (aus Dimethylakrylsäureester und Cyanessigester).[2])



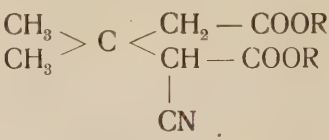
IV.



V.



VI.



VII.

Aus diesen Tatsachen erhellt, daß die Zahl der Isoalkylidenderivate noch eine recht geringe ist. Es erschien daher nicht unwichtig, weitere derartige Verbindungen darzustellen. Hierbei konnten natürlich diejenigen, welche die Bedingungen für einen Ringschluß erfüllten, von vornherein auf ein besonderes Interesse rechnen. Stehen doch gerade solche Stoffe, die die Isopropylengruppe als Ringglied enthalten, in naher Beziehung zu wichtigen Naturprodukten, wobei nur an die von Merling und Welde durchgeführte Synthese des Irons[3]) aus dem oben erwähnten Isophoronkarbonsäureester erinnert sein mag. Nicht minderes Interesse konnten außer Verbindungen mit solchen direkten Beziehungen zu Naturprodukten auch solche zyklische Abkömmlinge speziell der Isopropylidenderivate für sich in Anspruch nehmen, welche in 2,6 Stellung zur Isopropylengruppe Karboxyl oder ein ähnliches Radikal (z. B. CN) enthielten. Denn von solchen Stoffen aus konnte man eine Synthese der 1,1-Dimethylcyklohexan-2,6-Dikarbonsäure, dem zyklischen Homologen der Norkampfersäure, erwarten.

---

[1]) K. Auwers, B. 28, 1130 (1895).

[2]) W. H. Perkin jun. u. Thorpe, J. Ch. Soc. 75, 48f. (1899); C. 99, I. 522.

[3]) A. 366, 141f. (1909).

Für die Gewinnung von Isoalkylidendiderivaten können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Der einfachste wäre die direkte Vereinigung eines Ketons mit einem Diacylmethan nach II. Bei dieser Kombination stößt man jedoch auf große Schwierigkeiten, weshalb diese Methode als ziemlich aussichtslos zu bezeichnen ist. Ferner liegt es nahe, Chloracetol mit den Natriumsalzen von Diacylmethanen zu kondensieren gemäß der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2\,NaHC\,(ac)_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH\,(ac)_2 \\ CH\,(ac)_2 \end{matrix} + 2\,NaCl.$$

Versuche, die in dieser Hinsicht von K. Auwers[1]) ausgeführt wurden, verliefen resultatlos. Trotzdem erschien es wünschenswert, derartige Kondensationen zu wiederholen und von neuem zu prüfen. Es kommt also zur Gewinnung von Isoalkylidendiverbindungen vorwiegend nur die Reaktion (III) in Betracht.

Derartige Versuche setzten größere Mengen von Isopropylidenderivaten voraus. Obwohl nun das Aceton ein relativ reaktionsfähiger Körper ist, so sind doch die Ausbeuten an Isopropylidenverbindungen im allgemeinen wenig befriedigend. So erhielt A. Meyenberg[2]) durch Kondensation von Aceton und Malonester mittels Essigsäureanhydrids und Chlorzinks beim Arbeiten im offenen Gefäße nur 22% Isopropylidenmalonester. A. Kötz, J. Sielisch und A. Kempe[3]) gelang es, durch Anwendung von Druck die Ausbeute auf 40% zu erhöhen. Was den Isopropylidenacetessigester angeht, so wurde derselbe von H. Pauly[4]) durch Vereinigung von Aceton und Acetessigester unter dem Einflusse von Chlorwasserstoffgas dargestellt (Ausbeute 12%). G. Merling und R. Welde[5]) verbesserten diese Vorschrift durch Arbeiten in größerem Maßstabe und erhielten 19% Ester. Hinsichtlich des Isopropylidencyanessigesters erzielte G. Komppa[6]) nur eine Ausbeute von 10%. Er gewann den Ester durch Vereinigung von Aceton und Cyanessigester mittels Diäthylamins.

---

[1]) B. 28, 1130 (1895).
[2]) B. 28, 785 (1895).
[3]) Journ. pr. 75, 498 (1907)
[4]) B. 30, 481 (1897).
[5]) A. 366, 141 (1909).
[6]) B. 33, 3530 (1900).

Nebenbei sei noch bemerkt, daß A. Kötz und J. Sielisch[1]) versucht haben, den Isopropylidenmalonester auf einem Umwege in folgender Art zu gewinnen:

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow (CH_3)_2\,CH - CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Br_2}$$

$$\longrightarrow (CH_3)_2\,CH - CBr(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{-HBr} (CH_3)_2\,C = C\,(COOC_2H_5)_2$$

Die Ausbeute war jedoch hierbei so gering, daß die Methode für eine Darstellung des Esters nicht gebraucht werden kann.

Es wurde zunächst versucht, die Ausbeuten an Isopropylidenderivaten zu steigern. Als besonders geeignet erschien hierfür eine Variation der Kondensationsmittel. Als solche sind außer den vorerwähnten (Essigsäureanhydrid und Chlorzink, Chlorwasserstoff, Diäthylamin) noch Salze des Ammoniums sowie der primären und sekundären Aminbasen[2]) vorgeschlagen. Es zeigte sich indes bald, daß zum Gelingen der Reaktion meist Anwendung eines bestimmten Kondensationsmittels erforderlich ist, und daß die Erfahrungen, die für eine bestimmte Kombination gesammelt sind, nicht ohne weiteres auf eine andere übertragen werden können.

Bei der Darstellung des Isopropylidenmalonesters aus Aceton und Malonester wurde gemäß der Vorschrift von Meyenberg die Vereinigung der Komponenten mittels Essigsäureanhydrids und Chlorzinks eingehalten, nur daß es durch Erhöhung der Chlorzinkmenge gelang, die Ausbeute bereits beim Erhitzen im offenen Gefäß auf 40% zu bringen, so daß sich die Anwendung von Druck erübrigte. Ersetzte man das Kondensationsmittel durch Methylamin-, Piperidin-, Anilin-chlorhydrat oder Chlorzinkanilin, so erhielt man auch nicht die geringste Spur von dem gesuchten Ester.

Die Umsetzung zwischen Aceton und Acetessigester ließ sich nicht durch ebengenannte Salze herbeiführen. Die Bildung von Isopropylidenacetessigester war lediglich nur mit Hilfe von Chlorwasserstoff zu erreichen. Ein Ersatz desselben durch konzentrierte Schwefelsäure war ebenfalls unmöglich, da in diesem

---

[1]) Journ. pr. 75, 498 (1907).

[2]) E. Knoevenagel, D. R. P. 162281; Centr. Bl. 05, II., 726.

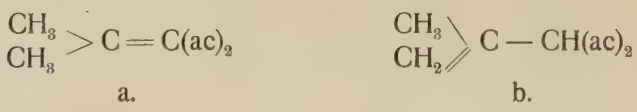
Falle der entstehende Ester sich sofort mit noch vorhandenem Acetessigester weiterkondensierte, was bei Anwendung von Chlorwasserstoff ausgeschlossen war; denn letzterer lagerte sich an den gebildeten Ester an und schützte ihn so gegen weitere Einflüsse. Die Unfähigkeit zu ähnlicher Schutzwirkung dürfte wohl Ursache für die Unbrauchbarkeit von Essigsäureanhydrid mit oder ohne Chlorzinkzusatz sein.

Im Gegensatz zu den obigen schlechten Erfahrungen konnten Aceton und Cyanessigester in recht befriedigender Weise mittels Methylaminchlorhydrats oder Chlorzinkanilins kondensiert werden. Anwendung von Methylaminchlorhydrat ergab 25 %, Chlorzinkanilin 39—40 % Ausbeute, ohne daß dabei Isopropylidendicyanessigester in bemerkbarer Menge entstände im Gegensatz zu der Komppaschen Darstellungsweise, die mehr Diverbindung als Monoverbindung zu gewinnen erlaubt. Sehr merkwürdig war es aber, daß bei Anwendung von Piperidinhydrochlorid keine Vereinigung der Komponenten eintrat, obwohl damit Knoevenagel aus Aceton und Cyanessigsäure Isopropylidencyanessigsäure erhalten haben wollte. Eine Wiederholung der letzteren Reaktion gelang jedoch unter den angegebenen Bedingungen nicht.

Fernerhin war es auch möglich, mittels Chlorzinkanilins andere Ketone mit Cyanessigester zu kondensieren. So wurde dies mit Methyläthylketon, sowie mit Acetophenon in guter Ausbeute, weniger befriedigend allerdings mit Diäthylketon durchgeführt. Auch Cyanessigsäuremethylester und Aceton ließen sich durch Chlorzinkanilin sehr leicht vereinigen (Ausbeute ca. 50 %).

Die Kondensationsprodukte von Ketonen mit den genannten Diacylmethanen waren stark lichtbrechende, destillierbare Flüssigkeiten, die zum Teil bei niedriger Temperatur erstarrten (Isopropylidencyanessigsäure - methylester Fp. = 21°, - äthylester Fp. = 28°). Der ungesättigte Charakter zeigte sich darin, daß sie sämtlich Permanganat sofort entfärbten. Gegenüber Brom verhielten sich alle, die eine Nitrilgruppe besaßen, indifferent. Gegen Ozonanlagerung zeigten aber selbst Isopropylidenacetessigester und Isopropylidenmalonester einen ziemlichen Widerstand. Die Art der Ozonidspaltstücke war zwar die normale, was der Konstitution a entsprechen würde. Da aber einige Isopropylidenverbindungen (Isopropylidenacetessigester, Isopropylidencyanessigsäuremethyl- resp. -äthylester) eine Reaktion

mit Eisenchlorid aufweisen, so liegt es nahe anzunehmen, daß unter geeigneten Bedingungen die Nebenform b sich bilden kann.



a. b.

Dies schien auch die Ursache für das zum Teil unnormale Verhalten der Isopropylidencyanessigester zu sein, worauf später eingegangen wird. Denn Verbindungen wie der Isobutylidencyanessigester und der Acetophenonylidencyanessigester, die keine Eisenchloridreaktion zeigten, verhielten sich durchaus nach a. Beim Behandeln mit Baryt hingegen erfolgte bei sämtlichen Isoalkylidenverbindungen normale Verseifung.

Nachdem die Beschaffung hinreichender Mengen von Isoalkylidenverbindungen sicher gestellt war, wurden die betreffenden Produkte mit einer Reihe von Diacylmethanen kombiniert. Zur Untersuchung gelangten:

Isopropylidenmalonester mit Acetessigester, Acetylaceton, Cyanessigester und Cyanaceton.

Isopropylidenacetessigester mit Malonester, Acetylaceton, Cyanessigester und Cyanaceton.

Isopropylidencyanessigester mit Acetessigester, Acetylaceton, Malonester, Cyanessigester.

Isobutylidencyanessigester mit Acetessigester,

Acetophenonylidencyanessigester mit Acetessigester.

Mesityloxyd mit Cyanessigester und Acetylaceton.

Dimethylakrylsäureester mit Acetessigester und Acetylaceton.

Das Ergebnis dieser Reaktionen ist nun zum großen Teile ein sehr überraschendes und verschiedenes. In normaler Weise sind folgende Umsetzungen verlaufen:

Isopropylidenmalonester mit Acetessigester;

Isopropylidenacetessigester mit Malonester;

Isopropylidenmalonester mit Cyanaceton;

Isobutylidencyanessigester mit Acetessigester;

Acetophenonylidencyanessigester mit Acetessigester;

Mesityloxyd mit Acetylaceton;

Mesityloxyd mit Cyanessigester;

Dimetylakrylsäureester mit Acetessigester.

Unter den angewandten Bedingungen wurde keine Vereinigung bei folgenden Kombinationen beobachtet:

Isopropylidenacetessigester mit Acetylaceton und Cyanaceton;

Dimethylakrylsäureester mit Acetylaceton.

Anormales Verhalten dagegen zeigten:

Isopropylidenmalonester mit Cyanessigester;

Isopropylidenacetessigester mit Cyanessigester;

Isopropylidencyanessigester mit Acetessigester, Malonester, Acetylaceton, Cyanessigester;

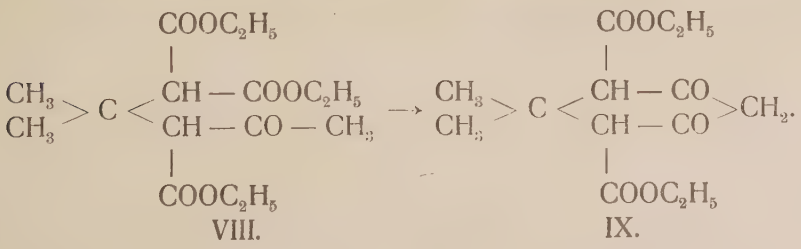
Isopropylidenmalonester mit Acetylaceton;

Mesityloxyd mit Cyanessigester.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, daß also von den ausgeführten 18 Kombinationen lediglich 8 einen normalen Verlauf genommen haben, wogegen nur 3 kein greifbares Resultat ergaben und die übrigen abweichende Umsetzungen aufwiesen. Die Vereinigung von Mesityloxyd mit Cyanessigester lieferte sowohl ein normales, wie ein anormales Reaktionsprodukt.

Zunächst mögen die normal verlaufenen Prozesse betrachtet werden.

Die Kombinationen Isopropylidenmalonester mit Acetessigester und Isopropylidenacetessigester mit Malonester ergaben in beiden Fällen das gleiche Produkt, d. h. ein dickes Öl von der Zusammensetzung VIII, das beim Destillieren im Vakuum unter Alkoholabgabe in das Produkt IX überging.

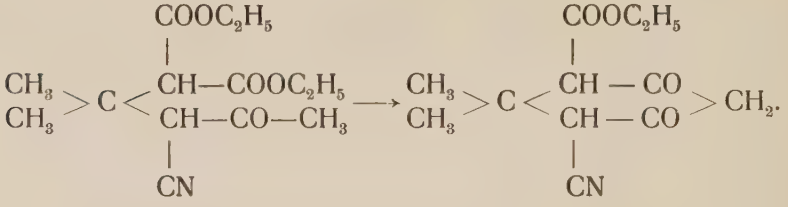


VIII. IX.

Daß in der Verbindung VIII die offene Form vorliegt, unterliegt nicht dem geringsten Zweifel; denn wenn der Ringschluß schon vorher, also unter der Einwirkung des vorhandenen Natrium-

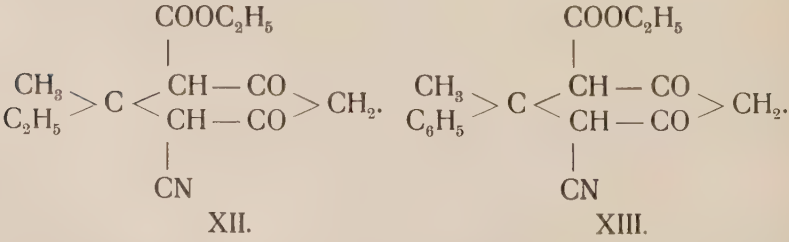
äthylats eingetreten wäre, so wäre unter diesen Bedingungen mindestens ein Karboxyl abgespalten worden (vgl. Bildung von Isophoronkarbonsäureester und von Isophoron). Die Ringbildung tritt erst ein, wenn man das Öl destilliert, oder wenn man es der Einwirkung von Ketonreagenzien aussetzt. Die Möglichkeit zur Reduktion des 1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2,6-Dikarbonsäureesters läßt die Gewinnung der 1,1-Dimethylcyklohexan-2,6-Dikarbonsäure, einer in mehrfacher Hinsicht interessanten Substanz erwarten. Derartige Versuche werden von anderer Seite ausgeführt werden.

Bei der Einwirkung von Cyanaceton auf Isopropylidenmalonester wurde das Halbnitril XI des Produktes IX erhalten. Auch in diesem Falle bildete sich zuerst die offene Verbindung X, die beim Destillieren in den Ring überging.



X. XI.

In gleicher Weise lagerte sich Acetessigester an Isobutyliden- und Acetophenonylidencyanessigester an, wobei unter Alkoholabspaltung die zyklischen Verbindungen XII und XIII erhalten wurden.

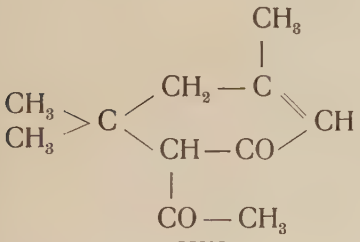


XII. XIII.

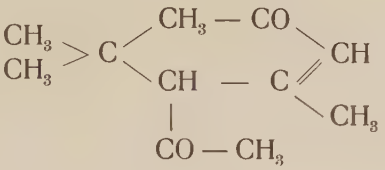
Der Ringschluß ist wahrscheinlich auch hier erst beim Erhitzen esp. Destillieren eingetreten. Diese beiden letzteren Produkte sind wegen ihrer normalen Bildungsweise von ziemlichem Inter-

esse, da bei den analogen Versuchen mit Isopropylidencyanessigester völlig abweichende Ergebnisse erzielt wurden.

Im Gegensatz zu den obigen Reaktionen, die doch verhältnismäßig leicht und glatt von statten gingen, lagerte sich Acetylaceton bedeutend schwieriger an Mesityloxyd an. Es ließ sich aber trotzdem unter Anwendung geeigneter Versuchsbedingungen eine zyklische Verbindung von der Formel XIV[a] isolieren. Die mögliche Annahme, daß das Produkt die Formel XIV[b] aufwiese, wurde durch das Verhalten gegen Semikarbazid hinfällig, weil sich neben einem Semikarbazon ein Pyrazol erhalten ließ, was die nur in XIV[a] zum Ausdruck kommende Struktur als 1,3 Diketon zur Voraussetzung hat.

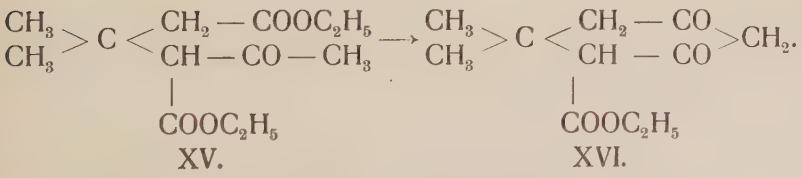


XIVa



XIVb

Noch weit schwieriger war eine Vereinigung von Dimethylakrylsäureester mit Acetessigester zu erzielen.[1]) Es wurde eine geringe Menge Öl erhalten, das die Zusammensetzung XVI aufwies. Auch hier mag das Destillieren den Ringschluß der offenen Verbindung XV herbeigeführt haben.

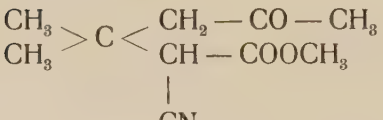


XV. XVI.

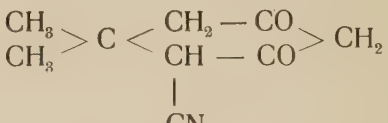
Außerdem sei noch erwähnt, daß die Kombinationen von Mesityloxyd mit Cyanessigsäuremethyl- und -äthylester ebenfalls in geringen Mengen normale Anlagerungsprodukte

[1]) D. Vorländer, A. 294, 301 (1897) vermochte keine Vereinigung zu erzielen.

lieferten, die sich beim Methylester in Form der offenen Verbindung XVII, beim Äthylester wahrscheinlich nur in Form der durch Alkoholabspaltung erhältlichen zyklischen Verbindung XVIII isolieren ließen.



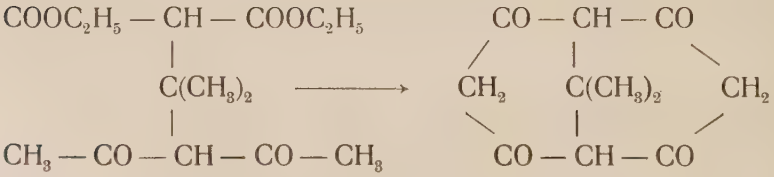
XVII.



XVIII.

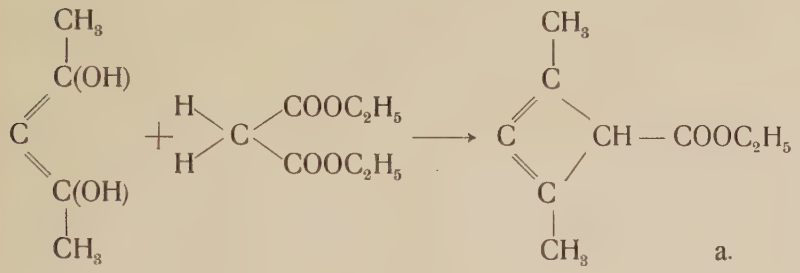
Was die negativ verlaufenen Versuche zur Anlagerung von Acetylaceton und Cyanaceton an Isopropylidenacetessigester und von Acetylaceton an Dimethylakrylsäureester angeht, so dürfte sich unter anderen als den angewandten Versuchsbedingungen vielleicht doch eine Umsetzung erzielen lassen. Immerhin zeigt das Ergebnis, welcher Widerstand unter Umständen bei den Kombinationen eines Diacylmethans mit einer Isoalkylidenverbindung zu überwinden ist. Dies scheint besonders beim Acetylaceton der Fall zu sein.

Seine volle Bestätigung findet dies auch beim Umsatz von Acetylaceton mit Isopropylidenmalonester unter dem Einflusse von Natriumäthylat. Eine Anlagerung im gewünschten Sinne konnte trotz Anwendung von Druck nicht erzielt werden, was die Erwartung zur Gewinnung eines bicyklischen Systems gemäß

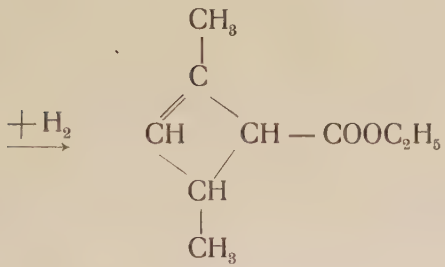


durch doppelten Ringschluß an der primär entstandenen Additionsverbindung leider nicht erfüllte. Wohl aber wurde ein Öl von angenehmen Geruch isoliert, das keine Ketonreaktion zeigte, aber die Eigenschaften eines Esters besaß, da es sich zur zugehörigen Säure verseifen ließ. Außerdem vermochte das Öl 1 Atom Brom aufzunehmen. Es handelte sich um eine Substanz $C_9H_{14}O_2$, die als Äthylester einer Säure $C_7H_{10}O_2$ aufzufassen war.

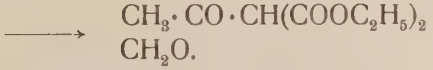
Die Entstehung der Substanz läßt sich nicht anders erklären, als daß man eine Kondensation von Acetylaceton mit Malonester, der aus dem Isopropylidenmalonester abgespalten ist, annimmt und zwar in folgender Weise:

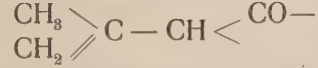


a.



Darnach hätte also das primär gebildete Produkt a noch 2 Wasserstoffatome aufgenommen. Eine solche Hydrierung könnte durch eine Abspaltung von Formaldehyd aus Isopropylidenmalonester durch alkoholisches Natron erklärt werden:



Diese Annahme muß ohne Zweifel die anormale Konstitution des Esters  zur Voraussetzung haben. Wenngleich, wie vorhin schon angedeutet, die Ozonspaltung des Esters hierfür keine Anhaltspunkte ergeben hat, so muß doch

bedacht werden, daß die Bedingungen bei dieser Spaltung ganz andere und zwar ungleich mildere gewesen sind als bei der vorbetrachteten Reaktion, und daß unter dem Einflusse von Alkoholat sehr wohl eine Konfiguration erzeugt werden kann, welche ohne diesen Zwang nicht gebildet wird.

Zu ähnlichen Schlußfolgerungen zwingen die Kombinationen von Isopropylidenmalonester und -acetessigester mit Cyanessigsäureäthylester und von Isopropylidencyanessigester mit Acetessigester, Malonester, Cyanessigester und Acetylaceton. Alle 6 Versuche ergaben in absolutem Alkohol oder Äther in Gegenwart der berechneten Menge von Äthylat ausgeführt, ein festes Produkt von Fp. 135°. Die gleiche Substanz wurde aber auch beim Behandeln von Isopropylidencyanessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali erhalten. Daraus folgte zunächst, daß auch hier nur eine Nebenreaktion stattgefunden haben konnte, was mit Rücksicht auf die normalen Reaktionen zwischen Isobutyliden- und Acetophenonylidencyanessigester und Natriumacetessigester nicht in einer sterischen Hinderung durch die Isopropylengruppe veranlaßt sein konnte, sondern seine Ursache in einer anormalen Konstitution des Isopropylidencyanessigesters gemäß $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!C-CH(CN)COOC_2H_5$ haben dürfte.

In den letzten 4 Fällen müssen die angewandten Natriumsalze der Diacylmethane wie Alkoholat gewirkt haben. In den beiden ersten Fällen hingegen muß zunächst primär ein Austausch an der Isopropylidengruppe und Bildung von Isopropylidencyanessigester stattgefunden haben. In der Tat ließ sich nachweisen, daß Isopropylidenmalonester und -acetessigester mit Cyanessigester unter Bilduug von Malonester und Acetessigester reagierten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C=C<\begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix} + H_2C<\begin{matrix}CN\\COOR\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\!C=C<\begin{matrix}CN\\COOR\end{matrix} + H_2C<\begin{matrix}CO-\\CO-\end{matrix}$$

Ein derartiger Austausch wurde auch in anderen Fällen beobachtet. So ließ sich z. B. auch Benzalmalonester mit Cyanessigester zu α-Cyanzimtsäureester umwandeln:

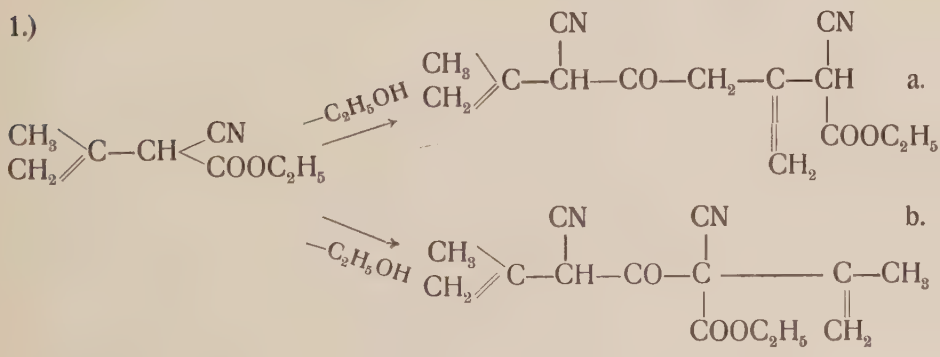
$$C_6H_5CH = C(COOC_2H_5)_2 + H_2C(CN)COOR =$$

$$C_6H_5CH = C{<}\begin{matrix}CN\\COOR\end{matrix} + H_2C(COOC_2H_5)_2.$$

Was nun die Natur des gebildeten festen Produktes vom Fp. 135° angeht, so muß man dabei von der oben schon angegebenen Tatsache ausgehen, daß gerade der Isopropylidencyanessigester unter gewissen Bedingungen in seiner Nebenform reagieren kann, worauf ja schon seine Eisenchloridfärbung hindeutet. Die erhaltene Substanz hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_3N_2$, was die Möglichkeit der Bildung von α-Cyan-ββ-Dimethylakrylsäure als normales Verseifungsprodukt völlig ausschließt. Aus der Molekulargröße muß man folgern, daß sich irgendwie 2 Moleküle Isopropylidencyanessigester vereinigt haben. Behandelt man statt des Isopropylidencyanessigsäureäthylesters das Methylderivat mit alkoholischem Kali oder benutzt man es in einer der vorher erwähnten 6 Kombinationen, so erhält man eine Verbindung, die der ersten in ihren Eigenschaften, also auch in ihrer Entstehungsweise völlig analog ist, und welche die Bruttoformel $C_{12}H_{12}O_3N_2$ aufweist. Beide Stoffe unterscheiden sich also in der Zusammensetzung um CH_2.

Aus dieser Tatsache muß man ohne Zweifel folgern, daß die Vereinigung der beiden Moleküle Isopropylidencyanessigester nicht durch Abspaltung des Acetonkomplexes stattgefunden haben kann, sondern durch Alkoholaustritt bewirkt ist:

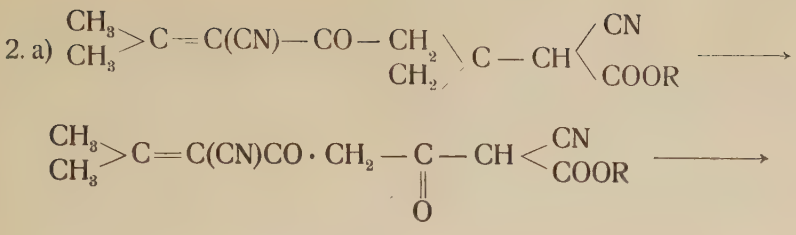
1.)

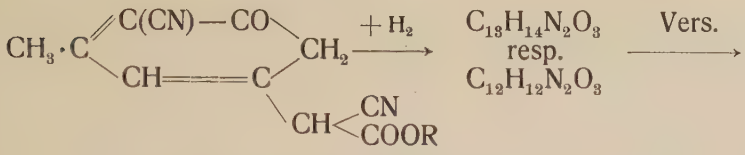


Die Vereinigung kann natürlich sowohl nach a wie nach b erfolgen. Derartigen Produkten würden die Formeln $C_{14}H_{16}O_3N_2$ bezw. $C_{13}H_{14}O_3N_2$ zukommen, die noch ein Kohlenstoffatom zuviel enthalten. Dies kann nicht anders herausgenommen sein als durch Abspaltung von Methylen als Formaldehyd. Die Möglichkeit einer Hydrolyse ist dabei völlig ausgeschlossen; denn dieser Vorgang würde zu Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_3N_2$ bezw. $C_{12}H_{14}O_3N_2$ führen, was mit den gefundenen Formeln nicht in Einklang zu bringen wäre. Die Abspaltung des Methylens dürfte vielmehr auf oxydativem Wege unter dem Einflusse vorhandenen Äthylats erfolgt sein, wodurch man Verbindungen mit einem Karbonyl und einem reaktionsfähigen Methyl in 1,6 Stellung erhalten würde, die leicht unter Wasserabgabe in zyklische Systeme von der Formel $C_{13}H_{12}O_3N_2$ bezw. $C_{12}H_{10}O_3N_2$ übergehen können. Diese Produkte nehmen alsdann noch zwei Wasserstoffatome auf, was durch den entstandenen Formaldehyd veranlaßt sein kann. Dabei gehen sie in die tatsächlich erhaltenen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_3N_2$ bezw. $C_{12}H_{12}O_3N_2$ über.

Die Formulierung dieser Prozesse führt zu mindestens 4 Strukturmöglichkeiten, indem die zunächst ableitbaren 4 Ringsysteme (2,a—d) je 2 Doppelbindungen besitzen, von denen jede für die Aufnahme der angelagerten 2 Wasserstoffatome in Betracht kommen kann. Welche von diesen die zutreffende ist, läßt sich natürlich schwer entscheiden. Soviel aber kann mit Bestimmtheit behauptet werden, daß es sich um zyklische Verbindungen handelt, die den Charakter von Cyanphenolen besitzen. Die Strukturfeststellung machte aus dem Grunde große Schwierigkeiten, weil es trotz mehrfacher Bemühungen nicht gelungen ist, Derivate zu erhalten, deren Entstehungsart eine durchsichtige Reaktion voraussetzen ließ.

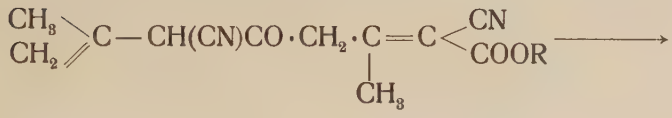
So wurden in mehreren Versuchen die Substanzen mit Barythydrat längere Zeit behandelt. Es ergab sich dabei ein Öl, dessen Geruch etwas an Dimethylcyklohexenon erinnern mochte. Die schlechte Ausbeute gestattete es jedoch nicht, bestimmte Spaltstücke zu fassen und zu analysieren. Die Formeln (2,a—d) lassen natürlich auch verschiedene Verseifungsprodukte voraussehen.

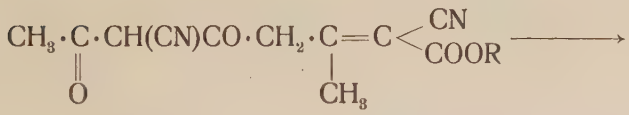
2. a) 

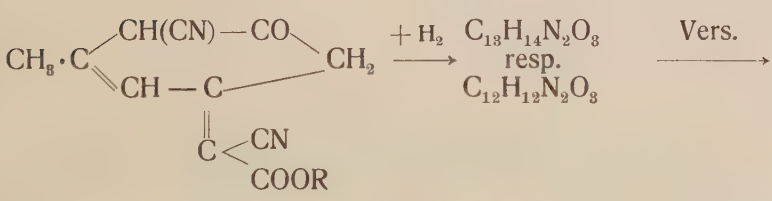


Methylcyklohexenonessigsäure.

---

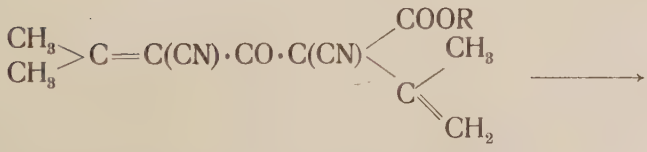
b) 

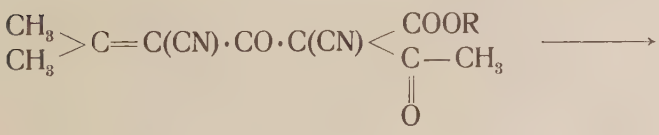


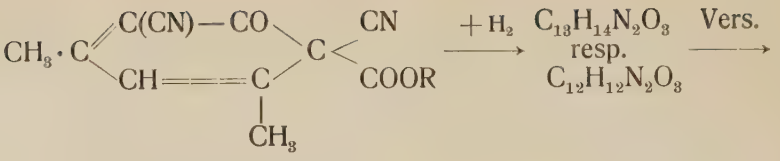


Methyl-cyklohexen-dion.

---

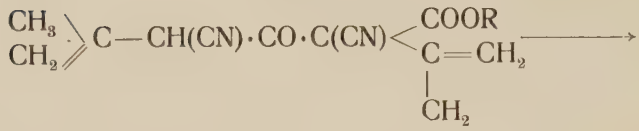
c) 

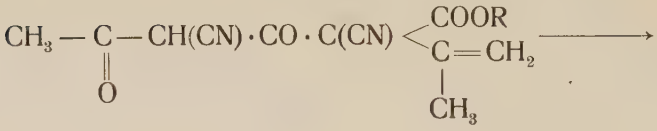


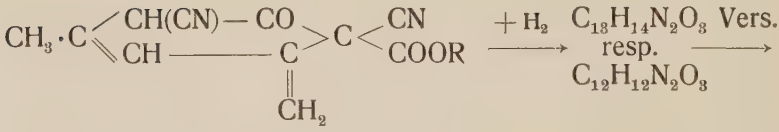


Dimethylcyklohexenon.

---

d) 



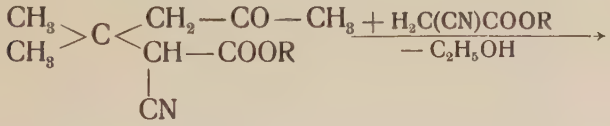


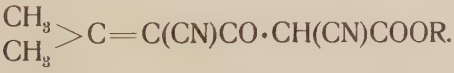
Dimethylcyklohexenon.

Ferner wurde das Verhalten der Substanzen gegen Phenylhydrazin und Semikarbazid geprüft. Dabei wurde beobachtet, daß beide reagieren. Bei ersterem gelang jedoch eine Reindarstellung des gebildeten Produktes nicht. Bei der Einwirkung von Semikarbazid in wässerigalkoholischer Lösung wurde eine rote fluoreszierende Flüssigkeit erhalten, die intensiv nach Blausäure roch und ganz allmählich geringe Mengen eines gelben Stoffes abschied. Dieser Stoff ließ sich umkristallisieren oder durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säure reinigen. Die Schmelzpunkte waren unscharf. Es dürfte sich um ein untrennbares Gemisch zweier Substanzen handeln, deren Bildungsweise sehr wahrscheinlich die ist, daß sich Semikarbazid an die noch vorhandene Doppelbindung angelagert hat, worauf ein bezw. zwei Moleküle Blausäure abgespalten worden sind. Außerdem

hat sich die Hydrazogruppe zur Azogruppe oxydiert, wodurch die gelbe Farbe der Verbindung verständlich wird. Derart entstandene Produkte aus dem Äthylester würden den Formeln $C_{13}H_{16}O_4N_4$ bezw. $C_{12}H_{15}O_4N_3$ entsprechen, während der Methylester zur Entstehung der Verbindungen $C_{12}H_{14}O_4N_4$ bezw. $C_{11}H_{13}O_4N_3$ Veranlassung geben würde. Die analytischen Befunde stützen diese Annahmen.

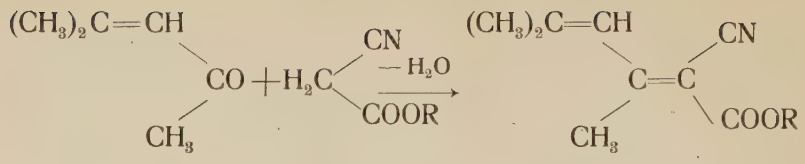
Bei der Kondensation von Mesityloxyd mit Cyanessigsäureäthylester wurde in Gegenwart von Natriumäthylat neben normaler Additionsverbindung (vergl. S. 11) ein Produkt erhalten, das sich als α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigester (XIX) erwies. Die Entstehung dieser Verbindung könnte durch eine Kondensation von Cyanessigester mit dem normalen Additionsprodukt und nachfolgende Abspaltung von Aceton erklärt werden.



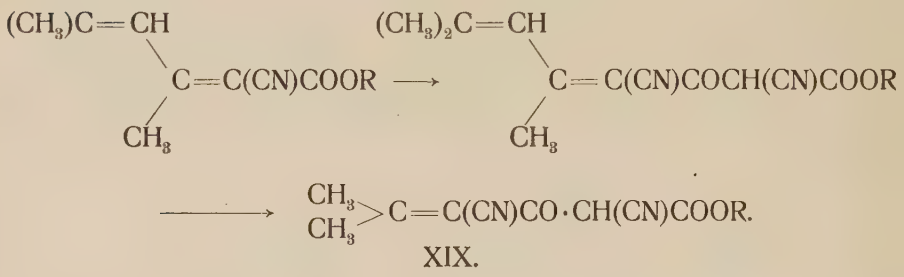


XIX.

Dieser Prozeß ist jedoch unwahrscheinlich, weil er sich erstens nicht experimentell durchführen ließ unter Benutzung des Anlagerungsproduktes (XVII.) und zweitens, weil er nebenher auch die Entstehung von Isopropylidencyanessigester voraussehen ließ, der dann in die Verbindung vom Fp. 135° bezw. 178° hätte übergehen müssen. Diese Stoffe fanden sich jedoch nicht vor. Deswegen dürfte neben der normalen Anlagerung des Cyanessigsters an Mesityloxyd auch eine Kondensation dieser beiden Stoffe gemäß



erfolgt sein.[1]) Dieses Produkt dürfte dann mit Cyanessigester weiter reagiert haben, was zu einer Verbindung führte, die durch Acetonabspaltung das Akrylylderivat entstehen ließ:



XIX.

Was die gebildeten Akrylylcyanessigester angeht, so war das Äthylderivat in fester Form zu erhalten. Das Methylderivat ließ sich hingegen nur durch die charakteristische Umsetzung mit Anilin mit Sicherheit nachweisen. Neben den Akrylylcyanessigestern dürfte sich, und zwar beim Methylester in größerer Menge, der Ring (XVIII) gebildet haben.

Aus allen diesen Tatsachen kann nun zusammenfassend gefolgert werden, daß zur Gewinnung von Isoalkyliden-bis-Diacylmethanen die Reaktion III (S. 2) angewandt werden kann. Diese ist jedoch nicht brauchbar, sobald es sich um Derivate des Isopropylidencyanessigesters handelt, bezw. sobald die Möglichkeit von dessen Entstehung gegeben ist.

Was endlich die Kombinationen von Chloracetol mit Natriumacetessigester, -malonester und -cyanessigester angeht, so blieb es hinsichtlich des Malonesters bei den schon von Auwers gemachten negativen Erfahrungen. Ebenso verlief die Umsetzung mit Natriumcyanessigester ergebnislos.

Bei der Kombination von Chloracetol mit Acetessigester jedoch konnte zwar kein Isopropylidenacetessigester oder

[1]) E. Knoevenagel, D R. P. 1262281, Centr. 1905, II. 726.

Isophoronkarbonester isoliert werden, wohl aber wurde eine mit Wasserdämpfen flüchtige feste Substanz erhalten, die eine violettrote Eisenchloridfärbung gab und als Äthoxyisopropylidenacetessigester anzusprechen ist. Ihre Entstehung kann nicht anders gedeutet werden, als daß sich zunächst das Hydrochlorid des Isopropylidenacetessigesters gebildet hat, dessen Chloratom dann unter dem Einfluß von Natriumäthylat gegen OC_2H_5 ausgetauscht ist.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CCl_2 + NaHC(COCH_3)COOC_2H_5 =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CCl - CH(COCH_3)COOC_2H_5 + NaCl.$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CCl - CH(COCH_3)COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OC_2H_5) - CH\!<\!\begin{matrix}CO - CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} + NaCl.$$

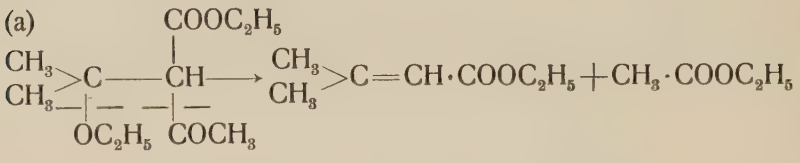
Von Merling und Welde wird nun Äthoxyisopropylidenacetessigester als ein sehr unbeständiges Öl beschrieben. Sie erhielten dieses Produkt durch Addition von Äthylat an Isopropylidenacetessigester in absolutem Äther und nachfolgende Behandlung mit Kohlensäure. Diese Umsetzung erfolgte außerordentlich leicht, was im Hinblick auf die geringe Neigung des Esters zur Ozonanlagerung gegen die angenommene Betätigung der Doppelbindung des Esters spricht. Vielleicht dürfte es sich um ein Derivat mit Orthoesterstruktur

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C = C(CO\cdot CH_3)\cdot C(OH)\!<\!\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

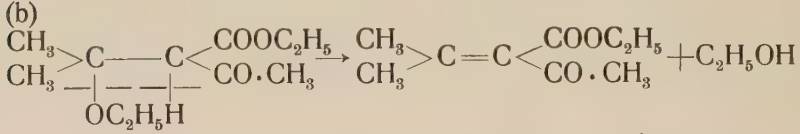
handeln, worauf auch die beobachteten Zerfallsreaktionen des betreffenden Stoffes hindeuten. So erfolgte beim Versuche zur Destillation, sogar beim längeren Stehen, ebenso in Wasser oder

Alkohol eine Zersetzung, bei der entweder Dimethylakrylester und Essigester (a) oder Isopropylidenacetessigester und Alkohol (b) gebildet werden. Merling und Welde formulierten diese Umsetzungen in folgender Weise:

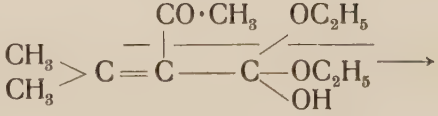
(a)

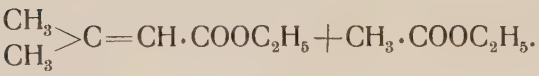


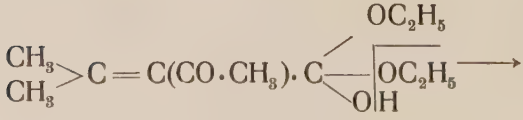
(b)

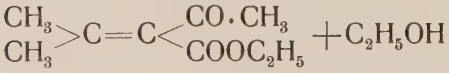


Diese Zerfallsreaktionen lassen sich aber auch mit der Orthoesterformel durch die nachfolgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:









Der wirkliche Äthoxyisopropylidenacetessigester dürfte deshalb durch die Substanz vom Fp. 61° repräsentiert werden.

Experimentelles.

I. Darstellung von Isoalkylidenverbindungen.

A. Isopropyliden-Malonester.

Zwecks Darstellung von Isopropylidenmalonester wurde das Verfahren von A. Meyenberg eingehalten. Es empfahl sich 250 gr Malonester, 90 gr Aceton, 160 gr Essigsäureanhydrid und 25 gr frisch entwässertes Chlorzink 18 Stunden im Sieden zu erhalten. Das dunkel gewordene Gemisch wurde alsdann in viel Wasser eingetragen und mit Natriumbikarbonat neutralisiert Das entstehende Öl wurde abgetrennt und die wässerige Flüssigkeit mehrfach ausgeäthert. Öl und ätherischer Auszug wurden vereinigt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum fraktioniert, wobei bei 110°—112° (12 mm) der gesuchte Ester erhalten wurde. Die Ausbeute betrug 130 gr (= 39% d. Th.). Die Anwendung von Druck, wie sie A. Kötz angibt, erhöhte die Ausbeute nicht. Der bei den Versuchen zurückerhaltene Malonester konnte zu einer neuen Kondensation benutzt werden, wodurch es möglich war, fast den gesamten in Arbeit genommenen Ester in das Isopropylidenderivat umzuwandeln.

Fernerhin wurden Versuche angestellt, Malonester und Aceton mittels Methylaminchlorhydrats oder Chlorzinkanilins zu vereinigen. Doch ergaben diese in keinem Falle den gesuchten Ester.

Um die Konstitution des Esters festzustellen, wurde sein

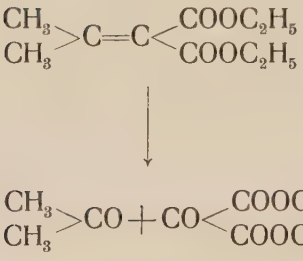
Verhalten gegen Ozon

untersucht. 3 gr Ester wurden in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei —15° 5 Stunden lang mit 7%igen Ozon (3 Liter pro Stunde) behandelt. Gleich von Anfang an erfolgte keine völlige Absorption. Nach der angegebenen Zeit wurde die wasserhelle Tetrachlorkohlenstofflösung bei 0° mittels trocknen Luftstromes vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein dünnflüssiges Öl, das nur in geringem Grade den charakteristischen Geruch eines Ozonids aufwies und vorwiegend aus nicht angegriffenen Isopropylidenmalonester zu bestehen schien. Über Nacht wurde mit Wasser stehen gelassen und am folgenden Tage durch ein feuchtes Filter filtriert. Das klare Filtrat reagierte nur ganz schwach

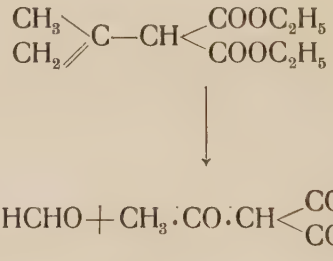
sauer, gab keine Färbung mit fuchsinschwefliger Säure, was die Anwesenheit von Formaldehyd ausschließt, reduzierte ammoniakalische Silberlösung sofort, ließ dagegen Fehlingsche Lösung auch beim Erwärmen unverändert. Ferner erwiesen sich die Liebensche und die Legalsche Acetonprobe als positiv. Das isolierte Öl gab mit Eisenchlorid keine Färbung, reagierte nicht mit Phenylhydrazin, löste sich nicht in Soda, erwies sich vielmehr als unveränderter Ausgangsester.

Aus diesem Verhalten ergibt sich, daß der Isopropylidenmalonester bei der Ozonbehandlung lediglich die normal zu erwartenden Spaltprodukte, Aceton und Mesoxalester, gebildet haben kann. Anormal gebauter Ester hätte Formaldehyd und Acetylmalonester erwarten lassen.

a)



b)



Diese Tatsachen lassen es trotzdem nicht unmöglich erscheinen, daß der Ester unter geeigneten Bedingungen nach der Form b reagieren kann

Die Eigenschaften des Esters und sein Verhalten zu verseifenden Agenzien sind von Meyenberg eingehend erörtert. Deshalb sei an dieser Stelle noch seine

Umsetzung mit Anilin

erwähnt. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung der Komponenten aufeinander statt. Erhitzte man aber 5 gr Isopropylidenmalonester mit 3 gr Anilin 4 Stunden im Ölbade auf 140°, so erstarrte nach dem Erkalten die Reaktionsmasse in großen Kristallen. Aus heißem Alkohol umkristallisiert, wurden weiße Nadeln vom Fp. 226° erhalten, die sich als

Malonsäuredianilid, $CH_2<\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{matrix}$

erwiesen.

0,1230 gr Subst.: 0,3188 gr CO_2. 0.0642 gr H_2O. —
0,1205 gr Subst.: 11,8 ccm N (16^0 746 mm). —
$C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. C = 70,86. H = 5,51. N = 11,02.
Gef. C = 70,68. H = 5,79. N = 11,15.

Das Anilin hatte demnach den Ester unter Acetonabspaltung zerlegt. Eine Anlagerung an die Doppelbindung war nicht erfolgt.

B. Isopropyliden-Acetessigester.

Isopropylidenacetessigester ist von Pauly, sowie von Merling und Welde durch Behandlung eines Gemisches von etwa 1 Mol Aceton und 1 Mol Acetessigester mit Chlorwasserstoffgas bei niedriger Temperatur bis zur Sättigung und Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem entstandenen Isopropylidenacetessigesterhydrochlorid mittels Chinolins erhalten worden. Bei der Befolgung der gleichen Vorschrift erwies es sich als zweckmäßig, vom dritten Tage an das Reaktionsgemisch in einer Thermosflasche aufzubewahren, wodurch die zum guten Gelingen der Reaktion nötige Temperatur von -10^0 mit Leichtigkeit erhalten werden konnte.

Außerdem wurde gefunden, daß man das Chinolin durch Diäthylanilin ersetzen konnte, was außer der größeren Billigkeit dieses Stoffes den Vorteil mit sich brachte, daß bei der Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus dem Hydrochlorid ein in der Hitze flüssiger Kolbeninhalt erzielt wurde, wo hingegen das Chinolinchlorhydrat in dieser Phase der Darstellung zu lästigem Stoßen und zu Verstopfungen Veranlassung gab, was das Gelingen der etwas langwierigen Operation gefährdete. Die unter Benutzung von Diäthylanilin gewonnene Menge an Isopropylidenacetessigester entsprach etwa 12 % d. Th., erreichte also die von Pauly angegebene Höhe. Beim Arbeiten in größerem Maßstabe, als mit den üblichen Laboratoriumsmitteln möglich, dürfte sie sich noch erhöhen lassen. Vergl. Merling und Welde.

Weitere Versuche, den Ester einfacher und schneller zu gewinnen, mißlangen sämtlich. So wurden verschiedene Portionen von Acetessigester und Aceton mit konzentrierter Schwefelsäure verschieden lange bei -10^0 stehen gelassen. Isopropylidenderivat konnte jedoch bei keiner Portion isoliert werden. Wohl

aber war es möglich, aus Portionen, die 2 Tage und länger gestanden hatten, in größerer Menge Isophoronkarbonester zu erhalten. Daraus folgt, daß sich wohl primär Isopropylidenmonoderivat gebildet hatte, dieses sich aber sofort nach Merling mit noch vorhandenem Acetessigester zum Diderivat weiter kondensiert hatte, das dann gemäß Schema (S. 3) in Isophoronkarbonester übergegangen war.

Andere Kondensationsmittel, wie Methylaminchlorhydrat, Anilinchlorhydrat, Piperidinhydrochlorid, Chlorzinkanilin u. a. erwiesen sich ebenfalls als unbrauchbar.

Die Eigenschaften des Esters sind von Pauly und von Merling und Welde genau beschrieben. Besonders hervorgehoben sei indes, daß der Ester mit Eisenchlorid eine deutliche rote Färbung gibt. Was seine Struktur angeht, so wurde zur Aufklärung derselben das

Verhalten des Esters zu Ozon

geprüft. Die Spaltung wurde in analoger Weise wie beim Isopropylidenmalonester durchgeführt. Die wässrige Zersetzungsflüssigkeit reagierte nur sehr langsam und ganz schwach mit fuchsinschwefliger Säure, was höchstens auf Spuren von Formaldehyd hindeuten könnte. Das dem Formaldehyd entsprechende Spaltstück wäre Acetylacetessigester. Dieser ließ sich nicht nachweisen, da das Öl unlöslich in Soda war und kaum eine Eisenchloridreaktion zeigte. Hingegen fanden sich Aceton (Legalsche und Liebensche Reaktion positiv), sowie Diketobuttersäureester vor (gelbe Ozonidlösung, reduzierte ammoniakalische Silberlösung kalt, ließ Fehlingsche Lösung unverändert, reagierte mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Osazons, das die von v. Pechmann[1]) angegebene Osotetrazonreaktion zeigte). Die Aufnahme des Ozons durch den Ester war gleich von allem Anfang an eine unvollkommene. Nach 4 Stunden war durch 7 %iges Ozon erst etwa 1 gr Ester umgesetzt.

Aus alle dem ergibt sich, daß der frisch destillierte Ester im wesentlichen die normale Konstitution a) besitzt, und daß die Nebenform b) höchstens in geringer Menge beigemischt sein mag. Immerhin weist die deutliche positive Eisenchloridreaktion daraufhin, daß die Nebenform unter bestimmten äußeren Bedingungen existenzfähig ist.

---

[1]) B. 21, 2752 (1888)

a) $CH_3 > C=C < \begin{matrix} CO-CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow CH_3 > CO + CO < \begin{matrix} CO-CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$

b) $CH_3 \diagdown CH_2 \diagup C-CH < \begin{matrix} CO-CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow HCHO + CH_3.CO.CH < \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$

Bei der Einwirkung von Anilin auf Isopropylidenacetessigester fand sehr starke Verharzung statt. Durch Zugabe von Salzsäure war es nicht möglich, ein kristallisierendes Produkt zu erhalten.

C. Isopropyliden-Cyanessigsäureäthylester.

Zur Darstellung von Isopropylidencyanessigester wurden 14 gr Cyanessigester (1 Mol), 9 gr Aceton (2—3 Mol) und 1 gr Methylaminchlorhydrat ($^1/_5$ Mol) 8 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 3 Stunden schon trat intensive Gelbfärbung ein, die immer dunkler wurde. Das Reaktionsgemisch wurde beim Aufarbeiten mit viel Wasser versetzt und stark durchgeschüttelt. Dann wurde mehrfach ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde das rückständige Öl im Vakuum bei 10 mm destilliert. Es wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

I. 95—105° (unveränderter Cyanessigester mit Isopropylidenderivat) = 8 gr.

II. 108—112° (Isopropylidencyanessigester) = 4,5 gr (= 25% d. Th.).

Letzterer erstarrte beim Abkühlen vollständig in weißen Nadeln und erwies sich völlig identisch mit dem Ester, den Komppa[1]) durch Kondensation von Cyanessigester und Aceton mittels Diäthylamins erhalten hatte. Isopropylidendicyanessigester wurde nicht erhalten.

Einen noch weit besseren Erfolg erzielte man jedoch bei Anwendung von Chlorzinkanilin als Kondensationsmittel in folgender Weise:

---

[1]) B. 33, 3530 (1900). Komppa ließ zunächst monatelang in der Kälte stehen, erhitzte dann noch längere Zeit und erzielte auf diese Weise nur eine Ausbeute von 10% an Isopropylidenderivat. Nebenbei hatten sich jedoch 16% an Isopropylidendiderivat gebildet.

100 gr Cyanessigester (1 Mol), 75 gr Aceton (Überschuß) und 70 gr frisch bereitetes und gut getrocknetes Chlorzinkanilin (etwa $^1/_5$ Mol) wurden 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei trat erst nach 6 Stunden Gelbfärbung ein. Nach dem Erkalten wurde von dem Chlorzinkanilin abfiltriert und gut mit Wasser und mit Äther ausgewaschen. Die sich aus dem mit Wasser versetzten Filtrat abscheidende ätherische Schicht wurde isoliert, getrocknet und im Vakuum (10 mm) destilliert. Die aufgefangenen Fraktionen zeigten folgende Siedepunkte:
I. 95°—105° (55 gr Cyanessigester und Isopropylidenderivat).
II. 110°—115° (56 gr Isopropylidencyanessigester)
Fraktion II erstarrte beim Abkühlen vollständig zu Kristallen. Bei einmaliger Destillation war das Produkt schon fast rein. Die Ausbeute erhöhte sich in diesem Falle auf etwa 40%. Diderivat wurde nicht erhalten.

Bei weiterer Verarbeitung des Vorlaufes, der ja schon den gesuchten Ester mit enthielt, gelang die Vereinigung noch viel vollkommener. Auf diese Weise ist es möglich, fast den ganzen angewandten Cyanessigester umzuwandeln.

Ferner sei noch erwähnt, daß ein Versuch, Cyanessigester mit Aceton mittels Piperidinhydrochlorids zu kondensieren, völlig ergebnislos verlief. Es bildete sich auch nicht die geringste Spur von dem gesuchten Ester.[1])

Der Isopropylidencyanessigsäureäthylester, über dessen Eigenschaften und Verhalten Komppa sehr wenig angibt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen in feinen Nadeln vom Fp. 28° erstarrt und sich beim längeren Stehen wie alle Isopropylidenverbindungen dunkel färbt. Brom wird nicht addiert, wogegen Permanganat momentan entfärbt wird. Mit Eisenchlorid erhält man eine grüne, schnell in rotbraun umschlagende Färbung, die wie beim Isopropylidenacetessigester auf die Nebenform $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C-CH<\!\!\begin{matrix}CN\\COOC_2H_5\end{matrix}$ hindeutet.

Zur Feststellung der Konstitution wurde der Ester mit Ozon

---

[1]) E. Knoevenagel, Centr. Bl. 1905, II. 726, gibt folgenden Umsatz an: 1 Teil Aceton + 2 Teile Cyanessigsäure + $^1/_5$ Teil Piperidinhydrochlorid —› ββ-Dimethyl-α-cyanakrylsäure, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=C<\!\!\begin{matrix}COOH\\CN\end{matrix}$

behandelt. Bei der Spaltung, welche nur schwierig durchführbar war, weil das Ozon von allem Anfange an unvollkommen aufgenommen wurde, konnte indes kein Formaldehyd nachgewiesen werden. Hingegen fand sich reichlich Aceton; außerdem eine Substanz, die Fehlingsche Lösung auch beim Erhitzen unverändert ließ, jedoch mit ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte reagierte. Dieses Produkt könnte das Halbnitril des Mesoxalesters $CO(CN)COOC_2H_5$ sein. Jedenfalls läßt die Abwesenheit von Formaldehyd und das Vorhandensein von Aceton unter den angewandten Bedingungen auf die normale Struktur des Isopropylidencyanessigesters schließen.

Beim Behandeln des Esters mit alkoholischem Kali konnten keine regulären Verseifungsprodukte, wie α-Cyan-ββ-dimethylakrylsäure oder ββ-dimethylakrylsäure, erhalten werden, sondern es resultierte ein festes Produkt vom Fp. 135°, welches erst später besprochen werden soll. Vergl. Abschnitt II.

Kochte man ferner den Ester längere Zeit mit Barythydrat, und zwar so lange, bis kein Ammoniak mehr entwich, so schied sich ein voluminöses Baryumsalz ab, das abfiltriert und zur Analyse getrocknet wurde.

0,1615 gr Substanz gaben 0,1475 gr $BaSO_4$;
0,1512 gr „ „ 0,1372 gr $BaSO_4$.

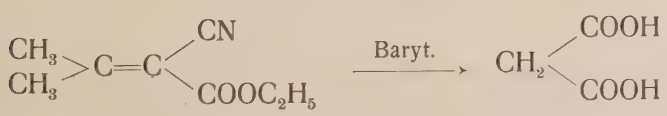
$C_3H_2O_4Ba$. Ber. Ba = 57,32%
Gef. Ba = 53,70%, 53,36%.

Die Analysen ergaben, daß das Salz identisch mit Baryummalonat war. Löste man das Salz in Salzsäure auf, ätherte aus und dunstete ein, so erhielt man ein kristallisierendes Produkt vom Fp. 130°—132°, das sich als Malonsäure erwies. Beim Zusammenschmelzen beider Stoffe wurde keine Depression erhalten.

0,1995 gr Substanz: 0,2515 gr CO_2. 0,0740 gr H_2O.

$C_3H_4O_4$. Ber. C = 34,61. H = 3,85.
Gef. C = 34,37. H = 4,17.

Das Baryt hatte also nicht nur die (CN)-Gruppe verseift, sondern auch noch die Isopropylidengruppe als Aceton abgespalten.



Die Einwirkung von Anilin auf Isopropylidencyanessigester ergab trotz sechsstündigen Erhitzens auf 140° im Ölbade kein Reaktionsprodukt.

D. Isopropyliden-Cyanessigsäuremethylester.

Für die Gewinnung von Isopropylidencyanessigsäuremethylester empfahl es sich folgenden Weg einzuschlagen: 50 gr cyanessigsaures Methyl (1 Mol) und 45 gr Aceton (Überschuß) wurden mit 32 gr Chlorzinkanilin ($^1/_5$ Mol) 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Eintritt der Reaktion zeigte sich hier schon sehr bald durch intensive Gelb- resp. Dunkelfärbung an. Auch wurde die Flüssigkeit wesentlich dünnflüssiger. Nach der angegebenen Zeit wurde die Mischung nach Vorschrift C aufgearbeitet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb eine reichliche Menge Öl zurück, das im Vakuum bei 7 mm destilliert wurde. Es ergab folgende Fraktionen:

I. —90° (18 gr unveränderter Cyanessigester, gemischt mit Isopropylidenderivat).

II. 91°—105° (Isopropylidenderivat unrein).

Diese zweite Fraktion wurde nochmals der Destillation unterworfen, wobei ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom Siedepunkt 104°—105° (14 mm) oder 93°—95° (7 mm) überging. Die Ausbeute betrug etwa 30 gr (= 50% d. Th.). Das Öl erstarrte beim Abkühlen in großen Kristallen vom Fp. 20°—21°. Es entfärbte Permanganat momentan, addierte kein Brom und gab mit Eisenchlorid eine grüne, schnell in braun übergehende Färbung. Das Öl ist der gesuchte Isopropylidencyanessigsäuremethylester.

0,1730 gr Substanz: 0,3835 gr CO_2. 0 1058 gr H_2O. —
0,1845 gr Substanz: 16,5 ccm N (16°. 752 mm). —
$C_7H_9O_2N$. Ber. C = 60,43; H = 6,47; N = 10,07.
Gef. C = 60,46; H = 6,78; N = 10,27.

Bei der Behandlung des Esters mit alkoholischem Kali erhielt man ebenfalls keine normalen Verseifungsprodukte, sondern

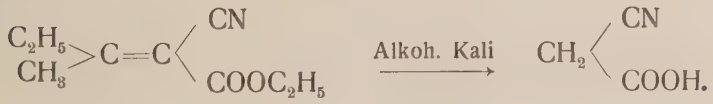
analog C eine bei 178° schmelzende Substanz, über die gleichfalls später berichtet wird. Vergl. Abschnitt II.

E. Isobutyliden-Cyanessigester.

Der noch unbekannte Isobutylidencyanessigester konnte ebenfalls nach den unter C und D erwähnten Vorschriften dargestellt werden. 50 gr Cyanessigester (1 Mol) und 45 gr Methyläthylketon (Überschuß) wurden mit 20 gr Chlorzinkanilin ($^1/_{10}$ Mol) auf dem Wasserbade 12 Stunden lang erhitzt. Hierbei trat sofort Dunkelfärbung ein. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter C angegeben. Bei der Destillation im Vakuum (8 mm) ging bei 104°—108° ein farbloses, nicht erstarrendes Öl über, das keine Eisenchloridreaktion zeigte, wohl aber Permanganat sofort entfärbte. Brom wurde nicht addiert. Es handelte sich um den gesuchten Ester.

0,1555 gr Substanz: 0,3660 gr CO_2. 0,1100 gr H_2O. —
0,1370 gr Substanz: 10,4 ccm N (21°. 756 mm). —
$C_9H_{13}NO_2$. Ber. C = 64,67. H = 7,78. N = 8,38.
Gef. C = 64,19. H = 7,86. N = 8,55.

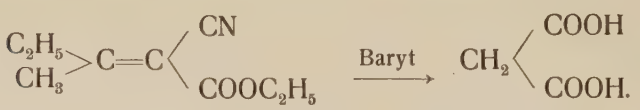
Ließ man alkoholisches Kali auf Isobutylidencyanessigester einwirken, so machte sich durch Gelbfärbung und Erwärmung eine Reaktion bemerkbar. Beim Eingießen in mit Salzsäure angesäuertes Wasser fand keine Ausscheidung statt. Die wässrige Flüssigkeit wurde ausgeäthert und der Äther eingedunstet. Das rückständige Öl, das schon Neigung zum Kristallisieren zeigte, wurde mit Wasser abermals aufgenommen, durchgeschüttelt und durch ein feuchtes Filter filtriert, um die öligen und harzigen Nebenprodukte zu entfernen. Ätherte man jetzt das Filtrat aus und dunstete ein, so erhielt man weiße Kristalle vom Fp. 64°—65°, die sich als Cyanessigsäure erwiesen. Beim Zusammenschmelzen mit Cyanessigsäure fand keine Depression statt.



Führte man den Verseifungsversuch mit Barythydrat aus, so schied sich beim Kochen ein voluminöses Baryumsalz aus, das sich ebenfalls als identisch mit Baryummalonat herausstellte. Das getrocknete Salz ergab folgende Analysenzahlen:

0,1704 gr Substanz gaben 0,1595 gr $BaSO_4$.
$C_3H_2O_4Ba$ Ber. Ba = 57,32%.
Gef. Ba = 55,03%.

Also auch in diesem Falle ist durch das Baryt Methyläthylketon abgespalten und Malonsäure gebildet worden.



F. Isovaleryliden-Cyanessigester.

Dieser Ester wurde durch Erhitzen von Cyanessigester und Diäthylketon mittels Chlorzinkanilins zu gewinnen versucht. Es trat auch in diesem Falle Kondensation ein. Nur war es nicht möglich, bei den kleinen Mengen, die zur Verarbeitung kamen, den gesuchten Ester von dem beigemengten Cyanessigester durch fraktionierte Destillation zu trennen. Mit alkoholischem Kali, das dem immerhin noch unreinen Öle zugegeben wurde, fand allem Anschein nach normale Verseifung bezw. Spaltung statt.

G. Acetophenonyliden-Cyanessigester.

Zwecks Gewinnung des Esters wurden 36 gr Acetophenon, 22,6 gr Cyanessigester und 7 gr Chlorzinkanilin ($^1/_{10}$ Mol) zunächst 2 Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Da es sich herausstellte, daß auf diese Weise die Vereinigung der beiden Stoffe nicht allzu befriedigend stattfand, wurde es vorgezogen, 6 Stunden im Ölbade auf 130°—140° zu erhitzen, wobei wesentlich vollständigere Reaktion erfolgte. Die Aufarbeitung geschah gemäß C. Das ausgeätherte Öl wurde im Vakuum (6 mm) destilliert. Es ergab folgende Fraktionen:

I. 75°—80° (Gemisch von Cyanessigester und Acetophenon).
II. 157°—158° (= 12 gr).

Diese letzte Fraktion bildete ein gelbes, stark lichtbrechendes Öl, das nicht fest wurde und den gesuchten Ester darstellte.

0,1625 gr Subst.: 0,4205 gr CO_2. 0,0906 gr H_2O.
0,1605 gr Subst.: 9,4 ccm N (20°. 746 mm).

$C_{13}H_{13}NO_2$. Ber. C = 72,56. H = 6,04. N = 6,51.
Gef. C = 72,08. H = 6,19. N = 6,54.

Mit Eisenchlorid gab der Ester keine Färbung. Er reduzierte Permanganat sofort, addierte hingegen kein Brom.

Beim Behandeln des Esters mit alkoholischem Kali erfolgte normale Verseifung zur

α-Cyan-β-Methylzimtsäure,

$C_6H_5C(CH_3) = C(CN)COOH$. Die Substanz schied sich sehr leicht ab, sobald man die alkoholische Lösung in angesäuertes Wasser goß. Zuerst bildeten sich Öltröpfchen, die beim Abkühlen allmählich erstarrten. Zwecks Reinigung wurde ausgeäthert und eingedunstet. Die Säure ließ sich leicht aus heißem Wasser umkristallisieren. Weiße Kristalle. Löslich in Alkohol und Äther. Mit Eisenchlorid keine Färbung. Fp. des wasserfreien Produktes 173°.[1])

0,1265 gr Subst.: 0,3275 gr CO_2. 0,0600 gr H_2O.
0,1180 gr Subst.: 7,5 ccm N (21°. 747 mm).
0,1310 gr Subst.: 8,5 ccm N (16°. 754 mm).

$C_{11}H_9O_2N$. Ber. C = 70,58. H = 4,81. N = 7,48.
Gef. C = 70,61. H = 5,27. N = 7,07. 7,50.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{\text{alkoh. Kali}} \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} CN \\ COOH. \end{matrix}$$

Beim Kochen des Esters mit Baryt erfolgte allmählich Auflösung unter Abscheidung eines flockigen Baryumsalzes. Nach dem Ansäuern und Ausäthern wurden Kristalle vom Fp. 132° erhalten, die mit Malonsäure identisch waren. Nebenher fand

---

[1]) E. Knoevenagel, Centr. Bl. 1905, II. 726 gibt an, daß Acetophenon und Cyanessigsäure mit Salzen von Aminbasen eine bei 135°—136° schmelzende Substanz liefern, der wahrscheinlich die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CN \end{matrix}$ zukäme. Analysen fehlen. Es ist möglich, daß Knoevenagel ein wasserhaltiges Produkt in den Händen gehabt hat.

sich Acetophenon. Es hatte also normale Verseifung und daran anschließende Spaltung stattgefunden.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix} CN \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{\text{Baryt.}} CH_2\!<\!\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}.$$

II. Über die aus Isopropylidencyanessigsäuremethyl- bezw. -äthylester mit alkoholischem Kali erhältlichen Produkte.

Gab man zu der alkoholischen Lösung von Isopropylidencyanessigsäuremethyl- oder -äthylester die doppelt berechnete Menge alkoholischen Kalis, so beobachtete man eine starke Erwärmung und eine intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit. Die Reaktion schien momentan und zugleich quantitativ von statten zu gehen. Trug man nach 10 Minuten die Reaktionsflüssigkeit in viel verdünnte, abgekühlte Schwefelsäure ein, so schieden sich Produkte ab, die beim Methylester sofort schön kristallinisch waren, wogegen mit dem Äthylester zumeist erst ölige und allmählich erstarrende Trübungen erhalten wurden. Hierauf wurde abgesaugt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Man erhielt alsdann weiße glänzende Blättchen, die schwach nach Blausäure rochen und sich beim längeren Aufbewahren gelb färbten. Bemerkt sei, daß das Methylderivat bei weitem beständiger war als das Äthylderivat.

Beide Substanzen waren leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Eisessig, zersetzten Soda unter Kohlensäureentwicklung und ließen sich aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausfällen. Mit Eisenchlorid gaben sie eine grüne, allmählich in rot übergehende Färbung. Das Äthylderivat schmolz bei 135°, das Methylderivat bei 178°, beide unter Zersetzung und Bildung von roten Ölen.

Analyse des Äthylderivates.

0,1955 gr Subst.: 0,4525 gr CO_2. 0,1080 gr H_2O.
0,1695 gr Subst.: 0,3960 gr CO_2. 0,0920 gr H_2O.
0,1125 gr Subst.: 0,2620 gr CO_2. 0,0631 gr H_2O.
0,1308 gr Subst.: 0,3033 gr CO_2. 0,0707 gr H_2O.
0,1415 gr Subst.: 14,5 ccm N (14,5°. 751 mm).

0,1400 gr Subst.: 14 ccm N (16°. 745 mm).
0,1165 gr Subst.: 12 ccm N (17°. 752 mm).
0,1645 gr Subst.: 17,5 ccm N (23°. 752 mm).

Gef. C = 63,12. 63,71. 63,51. 63,24.
H = 6,13. 6,03. 6,23. 6,05.
N = 11,82. 11,36. 11,76. 11,79.

Mol. Gew. Best. Eisessig = 21,1 gr. K = 39.

0,1454 gr Subst.: $\Delta_1 = 0{,}108°$. $M_1 = 248$.
0,2203 gr Subst.: $\Delta_2 = 0{,}167°$. $M_2 = 243$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3$:

C = 63,41. H = 5,69. N = 11,38. M = 246.

Analyse des Methylderivates.

0,1515 gr Subst.: 0,3450 gr CO_2. 0,0770 gr H_2O.
0,1255 gr Subst.: 0,2870 gr CO_2. 0,0635 gr H_2O.
0,1000 gr Subst.: 10,8 ccm N (15°. 760 mm).
0,1295 gr Subst.: 13,7 ccm N (18°. 760 mm).

Gef. C = 62,11. 62,37.
H = 5,65. 5,62.
N = 12,58. 12,16.

Mol. Gew. Best. Eisessig = 21,1 gr. K = 39.

0,1620 gr Subst.: $\Delta = 116°$. M = 259.

(Wegen geringer Löslichkeit in Eisessig konnte kein zweiter Versuch ausgeführt werden.)

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3N_2$:

C = 62,07. H = 5,17. N = 12,07. M = 232.

Einer sicheren Konstitutionsaufklärung setzten die beiden Stoffe einen großen Widerstand entgegen. So reagierten sie zwar mit Phenylhydrazin. Aber weder beim Arbeiten in alkoholischer noch in ätherischer, noch in Eisessiglösung gelang die Erzeugung analysenreiner Präparate. Es entstanden lediglich amorphe, gelbe bis rote Produkte, die jedem Kristallisationsversuch widerstanden und z. B. schon in Berührung mit Ätherdampf oder Alkohol verharzten.

Ebensowenig möglich war die Gewinnung eines Produktes mit Hydroxylamin oder mit Anilin. Ergebnislos verliefen auch Versuche zur Gewinnung kristallisierender Oxydations- und Verseifungsprodukte.

Hingegen reagierten die Substanzen mit Semikarbazidacetat beim Stehen in 50%iger alkoholischer Lösung unter allmählicher Rotfärbung, verbunden mit intensiver Fluoreszenz. Gleichzeitig erfolgte reichliche Abspaltung von Blausäure. Nach und nach schieden sich zitronengelbe Kristalle in geringer Menge ab, die durch Filtration und Waschen mit Alkohol in anscheinend reinem Zustande zu erhalten waren. Der direkte Schmelzpunkt dieser Produkte betrug 218°—219° (Äthylderivat) bezw. 247°—248° (Methylderivat). Nach dem Umkristallisieren aus heißem Eisessig unter Zusatz von Wasser sanken die Schmelzpunkte auf 195° bezw. 205° herab. Gleichzeitig machte sich in beiden Fällen schon 10°—15° vor dem Schmelzen zunehmende Dunkelfärbung bemerkbar. Durch Behandlung der direkt erhaltenen Abscheidungen mit Soda, worin sie sich lösten, und Zugabe von Salzsäure wurden Produkte von den gleichen Schmelzpunkten, wie nach der Kristallisation aus Essigsäure, gewonnen. Eine Zerlegung durch fraktionierte Kristallisation erwies sich als nicht durchführbar. Hingegen zeigten die Analysen nacheinander abgeschiedener Methylderivate durch zunehmenden Stickstoffgehalt deutlich die Mischnatur der entstandenen Verbindungen an. Die Analysen ergaben, daß aus dem Äthylester ein Gemisch der Stoffe $C_{13}H_{16}O_4N_4$ und $C_{12}H_{15}O_4N_3$, aus dem Methylester ein Gemisch der Stoffe $C_{12}H_{14}O_4N_4$ und $C_{11}H_{13}O_4N_3$ erhalten wurde. Über die wahrscheinliche Entstehung dieser Verbindungen vergl. S. 18.

Analysen für das Äthylderivat.

0,1045 gr Subst.: 0,2074 gr CO_2. 0,0550 gr H_2O.
0,1009 gr Subst.: 16,4 ccm N (21°. 742 mm).
0,0920 gr Subst.: 14,7 ccm N (21°. 755 mm).
0,0800 gr Subst.: 12,2 ccm N (15°. 761 mm).

Gef. C = 54,13.
H = 5,80
N = 18,00. 17,98. 17,79.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_4N_3$ und für $C_{13}H_{16}O_4N_4$.

C = 54,34.	C = 53,43.
H = 5,66.	H = 5,48.
N = 15,85.	N = 19,18.

Analysen für das Methylderivat.

0,1155 gr Subst.: 0,2200 gr CO_2. 0,0600 gr H_2O.
0,1568 gr Subst.: 0,2995 gr CO_2. 0,0760 gr H_2O.
0,0860 gr Subst.: 12,8 ccm N (17°. 752 mm).
0,1280 gr Subst.: 20,7 ccm N (16°. 743 mm).
0,0855 gr Subst.: 14,7 ccm N (20°. 744 mm).

Gef. C = 51,94. 52,08.
H = 5,76. 5,38.
N = 17,00. 18,33. 19,15.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N_3$ und für $C_{12}H_{14}O_4N_4$.

C = 52,59.	C = 51,79.
H = 5,18.	H = 5,04.
N = 16,73.	N = 20,14.

III. Umsetzungen von Isoalkylidenverbindungen mit Diacylmethanen.

A. Versuche mit Isopropylidenmalonester.

1. Isopropylidenmalonester und Acetessigester.

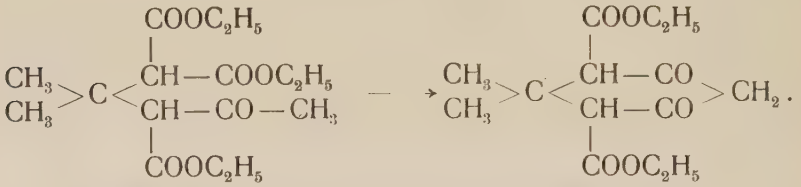
1 Mol Isopropylidenmalonester wurde mit 2 Mol Natriumacetessigester in absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther unter dem Druck von $^3/_4$ Atm. zum Sieden erhitzt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübte sich allmählich unter Abscheidung eines weißen Pulvers. Nach 20 Stunden wurde die Mischung mit Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum bei 10 mm fraktioniert. Erhitzte man zunächst bis auf 130°, so erhielt man einen geringen Vorlauf von Isopropylidenmalonester. Im Kolben verblieb ein dickflüssiges, braunrotes Öl, das beim stärkeren Erhitzen Alkohol abgab, worauf bei 185°—195° ein zähflüssiges Produkt überging. Dieses wurde nochmals der Destillation unterworfen und zeigte dann keine Zersetzungserscheinungen. Es stellte ein gelbes, zähes Öl dar, das mit Eisenchlorid in wässrig alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung gab und mit Permanganat reagierte. Die Ausbeute war gut.

Führte man den gleichen Versuch in absolutem Äther unter ähnlichen Bedingungen aus, so erhielt man das gleiche Öl, nur in geringerer Ausbeute. Die jedesmal stattfindende Ausscheidung bestand lediglich aus kohlensaurem Natrium, das sich durch Spaltung von überschüssigem Acetessigester gebildet hatte.

Das erhaltene dicke Öl stellte den α-Acetyl-ββ-Dimethylpropantrikarbonsäureester dar, der beim Destillieren Alkohol abspaltete und in eine cyklische Verbindung, den

1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2,6-Dikarbonsäureäthylester

überging.



0,2860 gr Subst.: 0,6145 gr CO_2. 0,1850 gr H_2O.
0,2165 gr Subst.: 0,4460 gr CO_2. 0,1440 gr H_2O.

$C_{14}H_{20}O_6$. Ber. C = 59,15. H = 7,04.
Gef. C = 58,59. H = 7,18.
= 58,70. = 7,39.

Daß in dem nicht destillierten Öle das normale Additionsprodukt vorliegt, geht deutlich aus dem Verhalten desselben gegenüber Semikarbazid und Hydroxylamin hervor. Mit diesen beiden reagierte das cyklische Derivat auch nach monatelangem Stehen nicht, während das undestillierte Öl sich unschwierig umsetzte. Beide Öle ergaben, mit Barythydrat behandelt, Dimethylhydroresorcin vom Fp. 150°—151°.

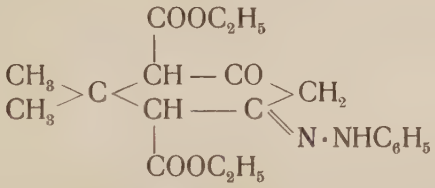
Umsetzung der Öle mit Phenylhydrazin.

Zu diesem Zwecke wurden sowohl das destillierte als auch das nicht destillierte Öl in Eisessig gelöst und überschüssige Phenylhydrazinlösung zugegeben. Die Mischungen wurden zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser schieden sich nach dieser Zeit zähe, rote Öle ab, die sich an den Gefäßwandungen allmählig ansetzten und erstarrten. Die geklärten Flüssigkeiten wurden abgegossen und die festen Produkte gleich im Kolben mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wurden sie in Alkohol gelöst und diese Lösungen unter ständigem

Schütteln in viel Wasser von 0° eingetragen. Derart entstanden scharlachrote Trübungen, die sich allmählich in Form lockerer Pulver absetzten.

Zwecks Isolierung wurde durch gewöhnliche Filter gegossen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es resultierten schöne, rote Pulver. Diese wurden zur weiteren Reinigung mit Äther kalt gewaschen, dann mit etwas Alkohol und viel Äther ausgekocht, wodurch eine rote Substanz entfernt wurde. Zurückblieben nur ganz schwach gelblich gefärbte Produkte vom Fp. 183°—184°, die sich als identisch erwiesen. Sie lösten sich in Alkohol, Aceton und Chloroform und waren schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther. Eisenchlorid rötete die alkoholische Lösung nur schwach. Die farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gab indes beim Schütteln oder bei Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine prachtvolle Blaufärbung. Es handelte sich um das

Monophenylhydrazon des 1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2,6-Dikarbonsäureesters.



0,1240 gr Subst.: 0,2905 gr CO_2. 0,0814 gr H_2O.
0,1305 gr Subst.: 9,3 ccm N (25°. 758 mm).
0,1200 gr Subst.: 8,4 ccm N (21°. 756 mm).

$C_{20}H_{26}O_5N_2$. Ber. C = 64,17. H = 6,95. N = 7,48.
Gef. C = 63,88. H = 7,29. N = 7,88. 7,87.

Hieraus ergibt sich, daß das Phenylhydrazin aus dem öligen Additionsprodukt das cyklische Derivat erzeugt hat.

Umsetzung der beiden Öle mit Semikarbazid.

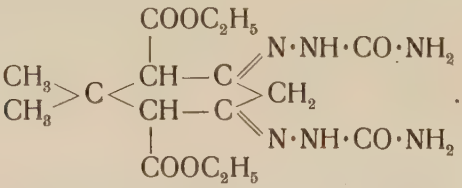
Die Lösungen der Öle in Alkohol wurden mit überschüssigem Semikarbazidacetat versetzt und stehen gelassen. Nach mehreren Tagen wurde mit Wasser verdünnt. Hierbei fiel aus dem Ansatz mit destilliertem Öl dieses unverändert wieder aus. Die wässrige Flüssigkeit zeigte auch beim monatelangem Stehen keinerlei Kristallabscheidung. Hingegen war bei dem Ansatz mit nicht destilliertem Öl die ausfallende ölige Trübung sehr gering. Beim

längeren Stehen des wässrigen Filtrats schied sich eine allmählich sich vergrößernde Menge weißer Kristalle ab, die roh zwischen 200°—232° schmolzen.

Zur Reinigung wurde mit heißem Alkohol behandelt, wobei ein bei 248° schmelzendes Produkt ungelöst blieb, dessen Menge nur gering war. Beim Abkühlen des alkoholischen Auszuges kristallisierte eine weiße Substanz vom Fp. 216° in feinen verfilzten Nädelchen. Beide Stoffe zeigten keine Eisenchloridreaktion.

Das Produkt vom Fp. 216° erwies sich als das

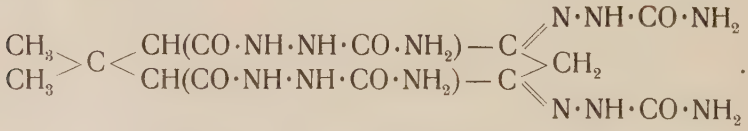
Di-Semikarbazon des 1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2,6-Dikarbonsäureesters.



0,1056 gr Subst.: 0,1845 gr CO_2. 0,0662 gr H_2O.
0,1130 gr Subst.: 0,1998 gr CO_2. 0,0681 gr H_2O.
0,1295 gr Subst.: 25,0 ccm N (26°. 746 mm).

$C_{16}H_{26}O_6N_6$. Ber. C = 48,24. H = 6,53. N = 21,10.
Gef. C = 47,65. H = 6,96. N = 20,90.
= 48,22. = 6,69.

Die Substanz vom Fp. 248° hingegen dürfte das Di-Semikarbazid der vorigen darstellen.



0,0925 gr Subst.: 0,1235 gr CO_2. 0,0453 gr H_2O.
0,1020 gr Subst.: 0,1372 gr CO_2. 0,0519 gr H_2O.
0,0728 gr Subst.: 23,6 ccm N (18°. 752 mm).

$C_{14}H_{24}O_6N_{12}$. Ber. C = 36,84. H = 5,26. N = 36,84.
Gef. C = 36,41. H = 5,44. N = 36,85.
= 36,68. = 5,65.

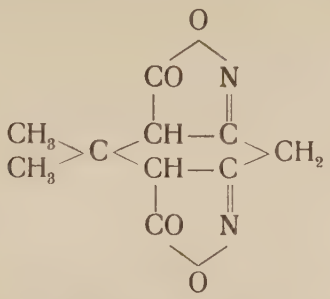
Aus dem Auftreten dieser beiden Produkte ersieht man, daß bei der Einwirkung von Semikarbazid auf die Additionsverbindung ebenfalls Ringschluß erfolgt ist.

Umsetzung der Öle mit Hydroxylamin.

Das destillierte Öl war mit Hydroxylamin auch in monatelanger Versuchsdauer nicht zur Reaktion zu bringen. Ließ man hingegen das nicht destillierte Öl mit einer wässrig alkoholischen Lösung von Hydroxylaminacetat mehrere Wochen lang stehen und dunstete alsdann ein, so hinterblieb ein allmählich erstarrendes Produkt. Zur Reinigung wurde die abgesaugte Verbindung in Natronlauge gelöst, filtriert und mit Säure gefällt. Dabei schieden sich gelbe Kristalle ab, die bei 195° unter lebhafter Zersetzung schmolzen und sich in Alkohol mit gelber Farbe lösten. Eisenchlorid bewirkte eine Dunkelfärbung.

Es handelte sich um das

Bis-Isoxazolon des 1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2,6-Dikarbonsäureesters.



0,10,25 gr Subst.: 0,2015 gr CO_2. 0,0435 gr H_2O.
0,1000 gr Subst.: 11,4 ccm N (17°. 743 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$. Ber. C = 54,05. H = 4,51. N = 12,61.
Gef. C = 53,61. H = 4,71. N = 12,86.

Außerdem wurde versucht, mit Anilin ein Reaktionsprodukt zu erhalten, was jedoch mit beiden Ölen ein negatives Ergebnis lieferte. Orientierende Reduktionsversuche des cyklischen Derivates haben deren Möglichkeit dargetan. Von einer näheren Untersuchung der dabei entstehenden Produkte wurde Abstand genommen.

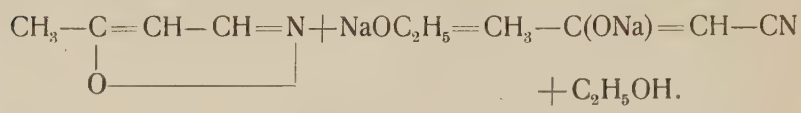
---

2. Isopropylidenmalonester und Cyanaceton.

Das zu der beabsichtigten Kondensation benötigte Cyanaceton wurde durch Auflösen des nach der Vorschrift von Claisen[1])

[1]) B 24. 139. (1891). B. 42. 64. (1909).

aus Oxymethylen und Hydroxylamin erhältlichen α-Methylisoxazols in alkoholischem Natron gewonnen.

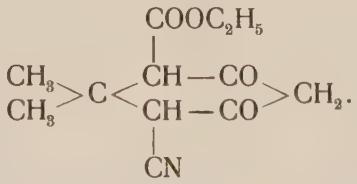


Die Vereinigung des Cyanacetons (dargestellt durch Eintragen von 8,3 gr α-Methylisoxazol in eine alkoholische Auflösung von 2,3 Natrium) mit 10 gr Isopropylidenmalonester gelang beim zweitägigen Erhitzen unter Druck in ziemlich vollkommener Weise. Nach dieser Zeit wurde, wie in 1. angegeben, aufgearbeitet. Es wurde ein zähflüssiger Rückstand erhalten, der beim Erhitzen im Vakuum (18 mm) auf über 180° lebhaft Alkohol abspaltete, worauf von 190°—200° ein gelbbraunes Öl überdestillierte. Dieses wurde nochmaliger Destillation unterworfen, wobei keine weiteren Zersetzungserscheinungen beobachtet wurden. Das Öl zeigte eine rotbraune Eisenchloridfärbung.

Es dürfte eine normale Aneinanderlagerung der Komponenten stattgefunden haben, was Bildung von γ-Acetyl-γ-Cyan-ββ-Dimethylpropan-αα-Dikarbonsäureester bewirkte. Aus dieser Substanz ist dann durch Alkoholabgabe der

1,1-Dimethyl-3,5-Diketo-6-cyancyklohexan-2-karbonsäureester

entstanden.



0,1520 gr Subst.: 0,3445 gr CO_2. 0,0905 gr H_2O.
0,1550 gr Subst.: 8,1 ccm N (19°. 753 mm).
0,1710 gr Subst.: 9,1 ccm N (18,5°. 749 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$. Ber. C = 60,76. H = 6,33. N = 5,91.
Gef. C = 61,81. H = 6,62. N = 5,92. 6,01.

Derivate von diesem Produkte zu erhalten, wurde nicht versucht. Die Verseifung mit Baryt ergab unter Ammoniakabspaltung Dimethylhydroresorcin.

3. Isopropylidenmalonester und Cyanessigester.

Eine Mischung von 1 Mol Isopropylidenmalonester mit 2 Mol Natriumcyanessigester wurde sowohl in absolutem Alkohol, als auch in absolutem Äther unter Druck erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich bei jedem Versuche dunkelgelb. Nach 10 Stunden wurde nach 1. aufgearbeitet. Der ätherische Auszug wurde dann im Vakuum bis 130° erhitzt, wobei als Vorlauf Malonester und eine geringe Menge unveränderten Cyanessigesters übergingen. Beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer festen Masse, die den Schmelzpunkt 135° aufwies und mit der Substanz identisch war, die aus Isopropylidencyanessigsäureäthylester mittels alkoholischen Kalis erhältlich war. (Vergl. S. 34.)

Eine Vereinigung der Komponenten zu dem gesuchten α-Cyan-ββ-Dimethylpropantrikarbonsäureester

$$(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH(COOC_2H_5)_2\\CH(CN)COOC_2H_5\end{matrix}$$

hatte also nicht stattgefunden. Arbeiten in absolutem Äther zeitigte das gleiche Ergebnis. Die Entstehung der Substanz vom Fp. 135° setzte vorhergehende Bildung von Isopropylidencyanessigsäureäthylester voraus. Daß der hierzu nötige Austausch des Malonesterrestes durch den Cyanessigesterrest auch sonst stattfindet, konnte durch das

Verhalten des Benzalmalonesters gegen Cyanessigester

dargetan werden. Ein Gemisch molekularer Mengen Benzalmalonester und Cyanessigester wurde mit $^1/_{20}$ Mol Diäthylamin unter Eiskühlung versetzt und längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich dunkler und verdickte sich allmählich. Am vierten Tage wurde der Ansatz im Vakuum (10 mm) destilliert. Gegen 90° kamen geringe Mengen eines Vorlaufes von unverändertem Cyanessigester. Alsdann ging bei 180°—190° ein Öl über, aus dem sich Kristalle ausschieden, und das beim Abkühlen vollständig erstarrte. Destillierte man noch weiter, so erhielt man zwischen 220°—225° ein dickes, aber flüssig bleibendes Öl. Preßte man die Kristalle der Fraktion 180°—190° auf Ton ab und kristallisierte sie aus Alkohol um, so schmolzen sie bei 51° und erwiesen sich identisch mit α-Cyanzimtsäureester $C_6H_5 \cdot CH = C(CN)COOC_2H_5$, der bekanntlich sehr leicht aus Benzaldehyd und Cyanessigester mittels wenig Natriumäthylats[1])

[1]) Carrick, J. pr. 45. 501. (1892).

gewonnen werden kann. Das beim stärkeren Erhitzen erhaltene dicke Öl dürfte das normale Additionsprodukt

$$C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} CH(COOC_2H_5)_2 \\ CH(CN)COOC_2H_5 \end{matrix}$$

darstellen. Es wurde nicht näher untersucht.

Ersatz des Diäthylamins durch die berechnete Menge Äthylat veranlaßte anscheinend lediglich normale Reaktion zwischen Benzalmalonester und Cyanessigester.

Ferner sei noch erwähnt, daß eine Umsetzung zwischen Isopropylidenmalonester und Cyanessigester unter dem Einfluß von Diäthylamin nicht beobachtet werden konnte. Die Bildung der Substanz vom Fp. 135° blieb unter diesen Bedingungen aus.

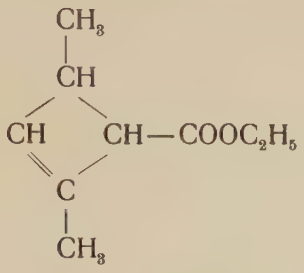
---

4. Isopropylidenmalonester und Acetylaceton.

Eine Vereinigung von Isopropylidenmalonester mit Natriumacetylaceton konnte auf keine Art und Weise im gewünschten Sinne erzielt werden. Ließ man die Komponenten in absolutem Äther unter dem Druck von einer Atmosphäre aufeinander einwirken, so konnte man überhaupt keine Reaktion beobachten. Die Ausgangsmaterialien wurden unverändert wiedergewonnen. Arbeitete man dagegen in Alkohol und erhitzte man die Mischung mindestens 25 Stunden unter Druck, so konnte eine Reaktion erzwungen werden. Es schied sich im Kolben allmählich eine dicke Gallerte aus. Nach der angegebenen Zeit wurde mit Wasser versetzt und diese alkalische Flüssigkeit ausgeäthert. Erst dann wurde angesäuert und abermals mit Äther durchgeschüttelt. Der saure Auszug enthielt nur ganz wenig unverändertes Acetylaceton. Destillierte man aber die alkalische Ausschüttelung im Vakuum, so erhielt man neben etwas Isopropylidenmalonester ein bei 103°—105° (18 mm) übergehendes, stark lichtbrechendes Öl von angenehmem Geruche, das bei wiederholter Destillation seinen Siedepunkt nicht veränderte.

Dieses Produkt war unlöslich in Natronlauge, zeigte eine schwache Eisenchloridreaktion, addierte Brom und entfärbte Permanganat. Weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin, noch mit Semikarbazid war eine Umsetzung herbeizuführen; die Substanz besaß also keine Eigenschaften eines Ketons. Es dürfte sich vielmehr um den

2,4-Dimethyl-cyklobuten-1-karbonsäureester handeln.



0,2475 gr Subst.: 0,6365 gr CO_2. 0,2150 gr H_2O.
0,1365 gr Subst.: 0,3530 gr CO_2. 0,1200 gr H_2O.
0,1670 gr Subst.: 0,4290 gr CO_2. 0,1480 gr H_2O.
0,1643 gr Subst.: 0,4195 gr CO_2. 0,1400 gr H_2O.

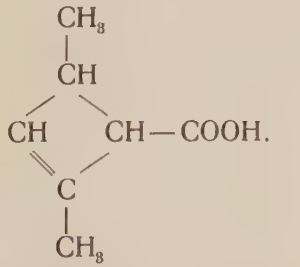
$C_9H_{14}O_2$. Ber. C = 70,13. H = 9,09.
Gef. C = 70,14. 70,53. H = 9,65. 9,76.
= 70,06. 69,63. = 9,85. 9,46.

Mol. Gew. Best. Eisessig = 15,89. K = 39.

0,1545 gr Subst.: $\Delta_1 = 0{,}221^0$. $M_1 = 173$. Ber.
0,3435 gr Subst.: $\Delta_2 = 0{,}486^0$. $M_2 = 174$. M = 154.

Verseifte man den Ester durch Kochen mit Barythydrat, so konnte durch Ausäthern der angesäuerten Lösung ein weißes, aus verdünntem Alkohol umkristallisierbares Produkt vom Fp. 94° gewonnen werden. Dasselbe besaß saure Eigenschaften, gab keine Eisenchloridreaktion und entfärbte Permanganat nur langsam. Brom wurde ebenfalls addiert. Es hatte sich die

2,4-Dimethylcyklobuten-1-karbonsäure gebildet.



0,2020 gr Subst.: 0,4970 gr CO_2. 0,1603 gr H_2O.
0,1898 gr Subst.: 0,4685 gr CO_2. 0,1480 gr H_2O.

$C_7H_{10}O_2$. Ber. C = 66,67. H = 7,94.
Gef. C = 67,10. H = 8,82.
= 67,32. = 8,66.

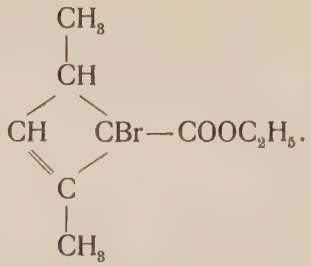
Mol. Gew. Best. Eisessig = 14,75. K = 39.

0,1510 gr Subst.: $\Delta_1 = 0{,}300^0$. $M_1 = 133$. Ber.
0,2940 gr Subst.: $\Delta_2 = 0{,}574^0$. $M_2 = 135$. M = 126.

Ferner wurde der Ester in alkoholischer Lösung mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, die Mischung in Wasser eingetragen und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Eindunsten im Vakuumexikkator blieb ein Öl zurück, daß sich im Vakuum (10 mm) nur unter weitgehender Zersetzung destillieren ließ (Siedepunkt ca. 140^0—145^0). Es dürfte sich um den

1-Brom-2,4-Dimethyl-cyklobuten-1-karbonsäureester

handeln.



0,1360 gr Subst.: 0,1110 gr AgBr.
0,1270 gr Subst.: 0,0960 gr AgBr.

$C_9H_{13}O_2Br$. Ber. Br = 34,33.
Gef. Br = 34,73. 32,16.

Eine Gewinnung des Esters durch Erhitzen einer mit der berechneten Menge Alkoholat versetzten Mischung von Malonester und Acetylaceton unter Druck gelang nicht, wahrscheinlich weil die zur Stabilisierung des primär gebildeten Reaktionsproduktes notwendige Reduktion unter diesen Bedingungen nicht stattfindet.

B. Versuche mit Isopropylidenacetessigester.

1. Isopropylidenacetessigester und Malonester.

Die Umsetzung von Isopropylidenacetessigester (1 Mol) und Natriummalonester (2 Mol) wurde ebenfalls in absolutem Alkohol

unter Druck durchgeführt. Es bildete sich hierbei in guter Ausbeute dasselbe Produkt wie bei dem Versuche A. 1., nämlich der α-Acetyl-ββ-Dimethylpropantrikarbonsäureester (vgl. S. 38).

---

2. Isopropylidenacetessigester und Cyanessigester.

Bei der Kombination von Isopropylidenacetessigester mit Natriumcyanessigester in absolutem Alkohol oder absolutem Äther resultierte lediglich die schon mehrfach erwähnte Substanz vom Fp. 135°. Auch in diesem Falle mußte ein Austausch der Isopropylengruppe stattfinden, was durch den bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse reichlich gewonnenen Acetessigester dargetan wurde. Beim Arbeiten mit dem Isopropylidencyanessigsäuremethylester wurde die analoge Substanz vom Fp. 178° erhalten.

3.—4. Isopropylidenacetessigester und Acetylaceton bezw. Cyanaceton.

Bei beiden Versuchen war es nicht möglich, die Komponenten weder in Äther noch in Alkohol durch mehrtägiges Erhitzen unter dem Druck von 1 Atmosphäre im gewünschten Sinne zu vereinigen. Die Ausgangsprodukte wurden stets in der angewandten Menge zurückgewonnen.

C. Versuche mit Isopropylidencyanessigsäuremethyl- bezw. -äthylester.

1.—4. Isopropylidencyanessigsäuremethyl- bezw. -äthylester und Acetessigester, Malonester, Cyanessigester und Acetylaceton.

Sämtliche Kombinationen von Isopropylidencyanessigester mit Natriumacetessigester, Natriummalonester, Natriumcyanessigester und Natriumacetylaceton in Alkohol oder Äther, unter Druck erhitzt, ergaben bei Anwendung des Äthylesters die Substanz vom Fp. 135° und bei Anwendung des Methylesters die analoge Substanz vom Fp. 178°. (Vergl. S. 34). Versuche, obige Komponenten mittels Diäthylamins zu vereinigen, verliefen resultatlos, soweit Acetessigester und Malonester in Betracht kamen. Hingegen wurde mit dem Cyanessigester deutliche Einwirkung bemerkt.

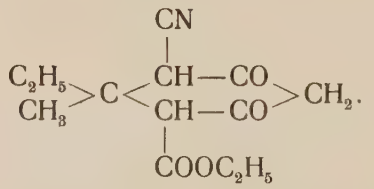
D. Versuche mit Isobutylidencyanessigester.

Isobutylidencyanessigester und Acetessigester.

Zu einer Lösung von 2,4 gr Natrium in absolutem Alkohol wurden 13 gr Acetessigester (2 Mol) und 8,3 gr Isobutylidencyanessigester (1 Mol) gegeben und diese Mischung 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vielfach erwähnt. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde das rückständige Öl im Vakuum destilliert. Als Vorlauf gingen 6 gr Acetessigester (= 1 Mol) über. Zwischen 135°—145° (5 mm) oder zwischen 165°—170° (20 mm) wurde unter sichtlicher Alkoholabgabe ein dickes gelbliches Öl aufgefangen, das eine rotbraune Eisenchloridreaktion zeigte und sich als

1-Methyl-1-Äthyl-3,5-Diketo-2-Cyan-cyklohexan-6-karbonsäureester

erwies.



0,1865 gr Subst.: 9,7 ccm N (20°. 757 mm).
0,1565 gr Subst.: 8,3 ccm N (20°. 746 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N$. Ber. N = 5,57.
Gef. N = 5,89. 5,92.

Mit Semikarbazid konnte keine Reaktion erzielt werden. (Vergl. Indifferenz des 1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2,6-Dikarbonsäureesters, S. 39).

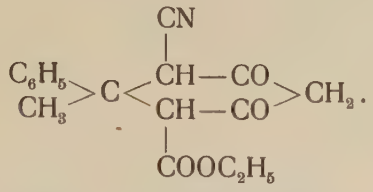
E. Versuche mit Acetophenonylidencyanessigester.

Acetophenonylidencyanessigester und Acetessigester.

Ein Gemisch von 1 Mol Acetophenonylidencyanessigester mit 2 Mol Natriumacetessigester wurde in alkoholischer Lösung durch zweitägiges Erhitzen auf dem Wasserbade zur Reaktion gebracht. Nach dieser Zeit wurde in viel Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Beim Destillieren im Vakuum wurde ein bei 210°—220° (17 mm) übergehendes, gelbliches, stark lichtbrechendes Öl isoliert. Die Ausbeute war gut. Die Destillation

ließ auch hierbei Alkoholabspaltung wahrnehmen. Es resultierte der erwartete

1-Methyl-1-Phenyl-3,5-Diketo-2-Cyancyklohexan-6-karbonsäureester.



0,1120 gr Subst.: 4,7 ccm N (16°. 758 mm).
0,1445 gr Subst.: 6,2 ccm N (20°. 757 mm).

$C_{17}H_{17}O_4N$. Ber. N = 4,68.
Gef. N = 4,85. 4,86.

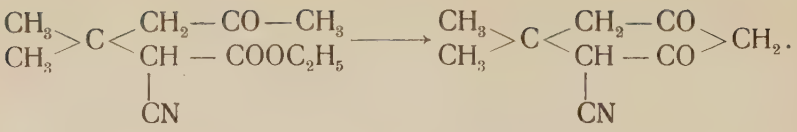
Ein Semikarbazon war auch von diesem Produkte nicht zu erhalten.

F. Versuche mit Mesityloxyd.

1. Mesityloxyd und Cyanessigsäureäthylester.

Beim zwei- bis dreitägigen Erhitzen von Mesityloxyd (1 Mol) mit Cyanessigsäureäthylester (2 Mol) und Äthylat (2 Mol) in absolutem Alkohol oder beim Arbeiten mit alkoholfreiem Äthylat in absolutem Äther erfolgte unter Druck Vereinigung der Komponenten. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser vermischt und ausgeäthert, alsdann die wässrige Lösung angesäuert und das ausfallende Öl mit Äther abermals aufgenommen.

Beim Arbeiten in Äther gab der alkalische Ätherauszug beim Destillieren im Vakuum (10 mm) bis 100° lediglich geringe Mengen von Mesityloxyd. Im Kolben blieb ein Öl zurück, das sich bei steigender Temperatur stark zersetzte. Gegen 200° destillierte ein zähes Öl über, das stickstoffhaltig war und bei der Verseifung mit Baryt Dimethylhydroresorcin lieferte. Das Produkt dürfte als unreines 1,1-Dimethyl-3,5-Diketo-2-Cyancyklohexan anzusprechen sein, welches sich durch Alkoholabgabe aus primär entstandenem α-Cyan-$\beta\beta$-Dimethyl-γ-Acetylbuttersäureäthylester, dem Additionsprodukt von Cyanessigester an Mesityloxyd, gebildet hat.



Eine Stickstoffbestimmung des Öls ergab zwar nur 3%, woraus zu folgern ist, daß außer der zur Bildung des ringförmigen Komplexes führenden Reaktion noch andere Prozesse stattgefunden haben.

Die saure Ätherausschüttelung enthielt bis 160° (10 mm) keine destillierbaren Bestandteile. Im Kolben verblieb ein dickes Öl, das allmählich erstarrte; durch Waschen der festgewordenen Masse mit Benzol oder Chloroform, am besten aber durch Auskochen mit Äther resultierte eine weiße, bei 130° schmelzende Substanz, die nicht identisch mit dem aus Isopropylidencyanessigsäureäthylester und Alkoholat erhältlichen Stoff von Fp. 135° war.

Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung enthielt die alkalische Ätherausschüttelung lediglich Mesityloxyd in geringer Menge. Der saure Auszug ergab wieder die Substanz vom Fp. 130°, welche diesmal von einem Öl begleitet war, das sehr wahrscheinlich das 1,1-Dimethyl-3,5-Diketo-2-Cyancyklohexan repräsentierte.

Eine Vereinigung von Mesityloxyd mit Cyanessigester mittels Diäthylamins ließ sich nicht erreichen.

Das aus Alkohol oder Chloroform umkristallisierte Produkt vom Fp. 130° stellte weiße Kristalle dar, die sich in Alkohol leicht, schwieriger in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, garnicht in Petroläther lösten. Die Substanz gab eine rote Eisenchloridreaktion, löste sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung und konnte aus dieser Lösung mit Säuren wieder ausgefällt werden. Permanganat entfärbte sie sofort. Das Produkt erwies sich als

α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigsäureäthylester

0,1910 gr Subst.: 0,4214 gr CO_2. 0,0980 gr H_2O.
0,2112 gr Subst.: 0,4630 gr CO_2.
0,1010 gr Subst.: 10,8 ccm N (16°. 753 mm).
0,1460 gr Subst.: 16,2 ccm N (14°. 737 mm).
0,1623 gr Subst.: 18,5 ccm N (18,5°. 751 mm).

$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber. C = 60,00. H = 5,45. N = 12,73.
Gef. C = 60,17. H = 5,70. N = 12,99.
= 59,79. = 12,58.
= 12,92.

Mol. Gew. Best. Eisessig = 15,8 gr. K = 39.

0,1606 gr Subst.: $\Delta_1 = 0{,}215^0$.
0,3126 gr Subst.: $\Delta_2 = 0{,}416^0$.
0,4146 gr Subst.: $\Delta_3 = 0{,}550^0$.

$C_{11}H_{12}O_3N_2$. Ber. M = 220.
Gef. M = 184. 187. 185.

Bei letzterer Bestimmung schien in Eisessig geringe Spaltung einzutreten.

Der Ketoncharakter der Substanz wurde durch das Verhalten gegen Phenylhydrazin, Semikarbazid und Hydroxylamin angezeigt.

Umsetzung mit Phenylhydrazin.

Die Substanz vom Fp. 130° vereinigte sich zwar zweifellos mit Phenylhydrazin; gleichgültig jedoch ob man die Komponenten in Alkohol, Eisessig oder Äther aufeinander einwirken ließ, entstanden stets nur amorphe, gelbrot bis braun gefärbte Massen, die sich nicht im kristallisierten Zustande erhalten ließen.

Umsetzung mit Semikarbazid.

Eine Lösung der Substanz in verdünntem Alkohol schied beim längeren Stehen mit überschüssiger Semikarbazidacetatlösung allmählich weiße Kristalle ab. Diese wurden in Alkohol gelöst und daraus mit Äther in reinem Zustande ausgefällt. Der Schmelzpunkt betrug 204°—205° unter Zersetzung. Das Produkt war in Wasser ziemlich löslich, zeigte keine Eisenchloridreaktion und stellte das

Semikarbazon des α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyan--essigsäureäthylesters

dar.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=C(CN)-C(=NNHCONH_2)-CH(CN)COOC_2H_5.$$

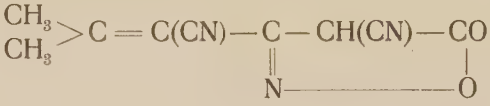
0,1325 gr Subst.: 0,2520 gr CO_2. 0,0703 gr H_2O.
0,1000 gr Subst.: 22,9 ccm N (19°. 742 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N_5$. Ber. C = 51,98. H = 5,42. N = 25,27.
Gef. C = 51,87. H = 5,89. N = 25.56.

Umsetzung mit Hydroxylamin.

Die Substanz vom Fp. 130° wurde in 50prozentigem Alkohol mit der doppelt molekularen Menge Hydroxylaminacetatlösung kalt versetzt. Nach einiger Zeit erfolgte unter geringer Gelbfärbung die Abscheidung von glasglänzenden Kristallen. Dieselben waren sofort rein und schmolzen bei 113°. Sie lösten sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, langsam in Natronlauge. Eisenchlorid erzeugte in Alkohol eine braunrote Färbung. Es handelte sich um das

Isoxazol des α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigsäureäthylesters.



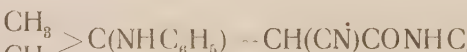
0,1140 gr Subst.: 22,8 ccm N (25°. 748 mm).
0,0962 gr Subst.: 18,8 ccm N (20°. 752 mm).

$C_9H_7O_2N_3$. Ber. N = 22,22.
Gef. N = 21,84. 22,01.

Ferner wurde das Verhalten der Substanz zu Anilin geprüft. Eine alkoholische Lösung derselben wurde mit Anilin versetzt. Es trat Gelbfärbung unter geringer Erwärmung ein. Nach einigem Stehen zeigten sich Anfänge einer Kristallisation, die durch Zugabe von etwas Wasser und Salzsäure sehr befördert wurde. Es wurden glänzende Blättchen erhalten, die sich aus Alkohol umkristallisieren ließen und bei 209°—210° schmolzen. Die Substanz war schwer löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löste dieselbe farblos auf. Zusatz von Eisenchlorid zu dieser Lösung bewirkte keine Färbung. Wohl aber erzeugte Eisenchlorid in der alkoholischen Lösung eine schwache Rotfärbung. Aus den Analysenzahlen folgte, daß das

α-Cyan-ββ-Dimethyl-anilido-akrylsäureanilid

vorlag.



0,1230 gr Subst.: 0,3334 gr CO_2. 0,0778 gr H_2O.
0,1386 gr Subst.: 0,3742 gr CO_2. 0,0822 gr H_2O.
0,1340 gr Subst.: 16,6 ccm N (20°. 749 mm).
0,1475 gr Subst.: 19,0 ccm N (26°. 748 mm).

$C_{18}H_{19}ON_3$. Ber. C = 73,72. H = 6,48. N = 14,33.
Gef. C = 73,92. H = 7,03. N = 13,99.
= 73,63. = 6,58. = 13,98.[1])

Eine derartige Substanz sollte auch durch Umsetzung von Isopropylidencyanessigsäureäthylester mit Anilin erhalten werden, (vergl. S. 30), was aber durch die Tatsachen nicht bestätigt wird. Daraus ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der Gruppe $(CH_3)_2C = C(CN)CO —$ im α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigester und im Isopropylidencyanessigester in auffälliger Weise verschieden ist. Es liegt nahe, als Grund hierfür eine Strukturverschiedenheit anzunehmen. Die Vermutung, daß es sich um Cyanessigsäureanilid (Smp. 199°) handeln könnte, wird durch den Ausfall der Analysen hinfällig. Außerdem zeigte sich beim Zusammenschmelzen der beiden Stoffe eine starke Depression.

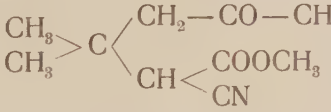
---

2. Mesityloxyd und Cyanessigsäuremethylester.

Die Versuche zur Anlagerung von Cyanessigsäuremethylester an Mesityloxyd wurden unter den gleichen Bedingungen wie in 1. angegeben ausgeführt.

Beim Arbeiten in absolutem Äther wurde aus dem alkalischen Ätherauszug beim Destillieren im Vakuum (12 mm) ein bei 150°—151° übergehendes gelbliches Öl gewonnen, das keine Eisenchloridreaktion zeigte. Es handelte sich um den

α-Cyan-ββ-Dimethyl-γ-Acetylbuttersäuremethylester.



0,1735 gr Subst.: 0,3870 gr CO_2. 0,1220 gr H_2O.
0,1710 gr Subst.: 10,0 ccm N (18°. 757 mm).

$C_{10}H_{15}O_3N$. Ber. C = 60,91. H = 7,61. N = 7,10.
Gef. C = 60,83. H = 7,81. N = 6,68.[1])

Auf die Möglichkeit des Überganges dieser Substanz in das 1,1-Dimethyl-2-Cyan-3,5-Diketocyklohexan durch Alkoholabspaltung dürfte das im Kolben zurückbleibende Öl hinweisen. Über dieses Produkt wurden keine näheren Untersuchungen angestellt.

[1]) Sehr schwer verbrennlich.

Beim Erhitzen des analysierten Öles mit Natriumcyanessigester in Alkohol wurde die Bildung der Substanz vom Fp. 130° nicht beobachtet.

Was nun die sauren Ätherauszüge der in Alkohol und Äther ausgeführten Versuche angeht, so hinterließen diese nach dem Abdunsten des Äthers beim Erhitzen bis 160° im Vakuum (10 mm) ein dickes, braunes Öl, das ganz allmählich erst beim langen Stehen geringe Mengen von Kristallen absetzte. Sie schmolzen gereinigt bei 127°—128° und erwiesen sich nicht als der erwartete α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigsäuremethylester, sondern waren annähernd gemäß der Formel $C_{15}H_{16}O_4N_2$ zusammengesetzt.

0,1030 gr Subst.: 0,2330 gr CO_2. 0,0555 gr H_2O.
0,0870 gr Subst.: 8 ccm N (18°. 735 mm).
0,1440 gr Subst.: 12 ccm N (15°. 758 mm).

$C_{15}H_{16}O_4N_2$. Ber. C = 62,50. H = 5,55. N = 9,72.
Gef. C = 61,68. H = 5,98. N = 10,22.
= 9,69.

Über die Natur dieser Substanz hat sich bis jetzt nichts in Erfahrung bringen lassen. Daß sich aber in dem öligen Produkte der erwartete α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigsäuremethylester befinden muß, ließ sich leicht durch das Verhalten des Öles gegen Anilin feststellen; denn es wurde in Ausbeute von mindestens 50% das gleiche Anilinderivat vom Fp. 209° wie bei 1. erhalten. Es ist sehr leicht möglich, daß die Abscheidung des Akrylylcyanessigesters durch anwesendes 1,1-Dimethyl-3,5-Diketo-2-Cyancyklohexans verhindert wurde.

---

3. Mesityloxyd und Acetylaceton.

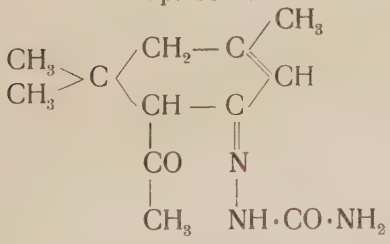
Eine Anlagerung von Acetylaceton an Mesityloxyd unter dem Einflusse von alkoholfreiem Äthylat gelang in Äther nicht. Hingegen ließ sich beim Arbeiten in Alkohol unter Druck durch dreitägiges Erhitzen eine Reaktion ermöglichen. Diese trat aber trotzdem nur in einem sehr geringen Grade ein. Es zeigte also das Acetylaceton auch dem Mesityloxyd gegenüber erheblich geringere Neigung zur Reaktion wie Malonester[1]) und Acetessigester[2]).

[1]) Komppa. B. 32. 1421. (1899). Vorländer A. 294. 300. (1897).
[2]) Knoevenagel. A. 297. 134. 185. (1897).

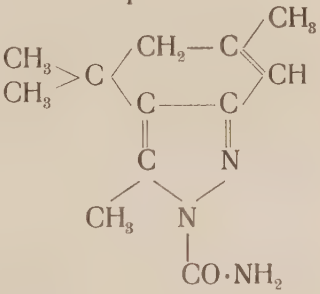
Zur Gewinnung des entstehenden Produktes wurden 20 gr Acetylaceton, 9,8 gr Mesityloxyd und 4,6 gr Natrium in alkoholischer Lösung 3 Tage lang unter dem Druck von 1 Atmosphäre erhitzt. Das Aufarbeiten erfolgte durch Wasserzusatz und Ausäthern sowohl der alkalischen, wie der angesäuerten Flüssigkeit. Die saure Ausschüttelung ergab lediglich Acetylaceton (12 gr). Beim Abdunsten des Äthers des alkalischen Auszuges indes hinterblieb ein Rückstand, der im Vakuum destilliert (18 mm) 5 gr Mesityloxyd und ein bei 105°—110° konstant siedendes Öl lieferte, das keine Eisenchloridreaktion zeigte.

Zwecks Charakterisierung des Öles wurde die Darstellung eines Semikarbazons versucht. Die Komponenten wurden in verdünntem Alkohol zusammengegeben. Nach längerem Stehen wurde mit Wasser noch weiter verdünnt, worauf allmählich eine kristallinische Abscheidung stattfand. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol wurden zwei weiße Substanzen isoliert, die die Schmelzpunkte 167° und 124° zeigten, und von denen die letztere die leichter lösliche war. Die Ausbeute war gering. Die Verbindung vom Fp. 167° erwies sich als Semikarbazon des 1,1,3-Trimethyl-5-keto-6-acetylcyklohexens, die vom Fp. 124° als das Pyrazol derselben.

Fp. 167°.



Fp. 124°.



Substanz v. Fp. 167°.

0,0890 gr Subst.: 14,2 ccm N (20°. 749 mm).

$C_{12}H_{19}O_2N_3$. Ber. N = 17,72.
Gef. N = 17,90.

Substanz v. Fp. 122°.

0,0830 gr Subst.: 14,0 ccm N (18,5°. 753 mm).

$C_{12}H_{17}ON_3$. Ber. N = 19,18.
Gef. N = 19,16.

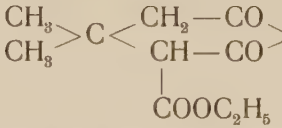
H. Versuche mit Dimethylakrylsäureester.[1])

1. Dimethylakrylsäureester und Acetessigester.

Die Komponenten vereinigten sich sowohl in Alkohol als auch in Äther in Gegenwart der berechneten Menge Äthylat unter Druck nur in sehr geringem Maße. Der alkalische Ätherauszug ergab sehr viel unveränderten Dimethylakrylester. Die saure Ausschüttelung dagegen enthielt neben Acetessigester eine ganz geringe Menge eines bei 160°—170° (12 mm) destillierbaren dicken Öles. Dieses gab eine rotviolette Eisenchloridfärbung. Beim Verseifen mit Baryt wurde Dimethylhydroresorcin erhalten. Das Produkt stellte den

1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2-karbonsäure--äthylester

dar.

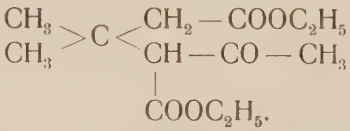


Die Analysen konnten nur mit einmal destilliertem Öle ausgeführt werden.

0,1830 gr Subst.: 0,4135 gr CO_2. 0,1220 gr H_2O.
0,1560 gr Subst.: 0,3515 gr CO_2. 0,1030 gr H_2O.

$C_{11}H_{16}O_4$. Ber. C = 62,26. H = 7,55.
Gef. C = 61,62. H = 7,40.
= 61,45. = 7,34.

Daß nicht mehr intaktes Additionsprodukt



[1]) Die Ozonspaltung des Dimethylakrylesters, die unter den ähnlichen Bedingungen, wie für den Isopropylidenmalonester angegeben, ausgeführt wurde, lieferte keinen Formaldehyd, wohl aber Aceton, was auf normale Konstitution wenigstens unter den angewandten Versuchsbedingungen hindeutet. Die auffällige Indifferenz des Dimethylakrylesters gegen die Anlagerung von selbst Natriummalonester (K. Auwers B 28. 1130. [1895]) könnte vielleicht mit Polymerisationserscheinungen im Zusammenhange stehen, wie solche für Akrylsäureester unter dem Einfluß von Äthylat von verschiedenen Autoren beobachtet sind. (Vergleiche z. B. E. Buchner und Papendieck A. 273. 232. Anm. [1893]).

vorliegt, ergibt sich aus den abweichenden Werten, die für C und H für eine solche Substanz erforderlich sind (C = 60,46. H = 8,53). Derivate konnten wegen Substanzmangel nicht dargestellt werden.

2. Dimethylakrylsäureester und Acetylaceton.

Bei diesem Versuche war trotz dreitägigen Erhitzens der Komponenten unter Druck weder in Alkohol noch in Äther bei Gegenwart der berechneten Menge Äthylat eine Vereinigung möglich. In einigen Fällen wurde beim Aufarbeiten Dimethylakrylsäure erhalten (Fp. 68—69°), was auf eine verseifende Wirkung des Äthylats zurückzuführen wäre. Die Säure wurde durch Zusammenschmelzen identifiziert. Die erhaltenen Präparate von Dimethylakrylsäure wiesen einen intensiven Buttersäuregeruch auf, der sich auch beim mehrfachen Umpressen auf Ton nicht verlor. Ob es sich um normale Buttersäure oder iso-Buttersäure oder ein Gemisch beider handelte, ließ sich nicht feststellen. Immerhin ist die unverkennbare Entstehung dieser Säure deshalb von Interesse, weil sie zwingend voraussetzt, das der Dimethylakrylester wenigstens gelegentlich in der Nebenform auftreten kann.

IV. Umsetzung von Chloracetol mit den Natriumsalzen von Diacylmethanen.

1. Chloracetol und Acetessigester.

Zu einer Lösung von 20 gr Natrium in 500 ccm Alkohol wurden 115 gr Acetessigester und 50 gr Chloracetol hinzugegeben. Ein Ansatz wurde 50 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei schon nach kurzer Zeit Abscheidung einer gelben, gallertartigen Masse eintrat. Ließ man dagegen die Mischung in der Kälte stehen, so blieb die Flüssigkeit lange Zeit klar. Erst nach Verlauf von einer Woche erfolgte auch hier eine gleiche Ausscheidung. Der erste Versuch wurde nach 8 Tagen, der zweite nach 3 Monaten aufgearbeitet. Beide Versuche lieferten die gleichen Resultate.

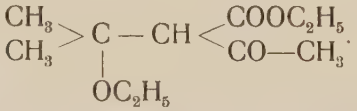
Zwecks Aufarbeitung wurden die Reaktionsmischungen mit je 1 Ltr. Wasser versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sich unter Kohlensäureentwicklung ein dickes Öl abschied, welches gesammelt wurde. Die wässrige Flüssigkeit wurde ausgeäthert und dieser Ätherauszug mit dem abgehobenen Öle vereinigt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestil-

lieren des Äthers wurde das rückständige Öl im Vakuum (20 mm) bis 130° erhitzt und nur Ausgangsprodukte erhalten. Im Kolben verblieben 45 gr eines asphaltartigen Öles, das sich als chlorfrei erwies.

Beim Behandeln mit Wasserdämpfen erschien im Destillat ein in langen, weisen Nadeln kristallisierendes Produkt von Fp. 61°. Diese Substanz gab eine violette Eisenchloridreaktion, entfärbte Permanganat, enthielt kein Chlor und war löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. Aus verd. Alkohol ließ sie sich leicht umkristallisieren. Glasglänzende weise Nadeln. Es dürfte sich um den

Äthoxyisopropylidenacetessigester

handeln.



0,1325 gr Subst.: 0,2950 gr CO_2. 0,1190 gr H_2O. —
0,1250 gr Subst.: 0,2820 gr CO_2. 0,1080 gr H_2O. —
0,1000 gr Subst.: 0,2235 gr CO_2. 0,0865 gr H_2O. —

$B_{11}H_{20}O_4$. Ber. C = 61,11. H = 9,26.
Gef. C = 60,72. H = 9,97.
= 61,52. = 9,60.
= 60,95. = 9,61.

Mol. Gew. Best. Benzol = 17,5 gr. K = 51.
0,0970 gr Subst.: $\Delta_1 = 0{,}152°$.
0,1713 gr Subst.: $\Delta_2 = 0{,}260°$.
0,2173 gr Subst.: $\Delta_3 = 0{,}330°$.
$C_{11}H_{20}O_4$ Ber. M = 216.
Gef. M = 186. 192. 192.

Die Entstehung dieses Produktes erklärt sich durch Ersatz eines Chloratomes des Chloracetols durch den Acetessigesterrest, während das andere gegen die OC_2H_5-Gruppe ausgetauscht worden ist. (Vergl. S. 21).

2.—3. Chloracetol und Malonester sowie Cyanessigester.

Die Versuche zur Vereinigung von Chloracetol mit Malonester resp. Cyanessigester wurden in der gleichen Weise wie in (1) angegeben ausgeführt. Bei der Aufarbeitung gelang es indes nicht, kristallisierende Reaktionsprodukte zu erhalten.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit hat folgende Ergebnisse gezeitigt.

1.) Die Vereinigung eines Ketons mit einem Diacylmethan setzt im allgemeinen Anwendung eines speziellen Kondensationsmittels voraus.

2.) Die Darstellung des Isopropylidenmalonesters läst sich lediglich unter dem Einflusse von Essigsäureanhydrid und Chlorzink bewerkstelligen. Bei Verwendung von 1 Mol Essigsäureanhydrid und $^1/_{10}$ Mol Chlorzink beträgt die Ausbeute ohne Anwendung von Druck 40%.

3.) Als Kondensationsmittel bei der Umsetzung des Acetons mit Acetessigester zu Isopropylidenacetessigester hat sich lediglich Chlorwasserstoff als brauchbar erwiesen. Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Isopropylidenacetessigesterhydrochlorid kann das bisher übliche Chinolin durch Diäthylanilin ersetzt werden.

4.) Die Darstellung der Kondensationsprodukte von Cyanessigestern mit Ketonen (Aceton, Methyläthylketon Acetophenon, Diäthylketon) erfolgt am besten unter dem Einflusse von Chlorzinkanilin. Die Ausbeuten betragen bis 50%.

5.) Die Anlagerung von Diacylmethanen an Verbindungen vom Typ $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C=C\!<^{CO-}$ verläuft in der zu erwartenden Weise bei folgenden Kombinationen.

Isopropylidenmalonester und Acetessigester sowie Cyanaceton;
Isopropylidenacetessigester und Malonester;
Isobutylidencyanessigester und Acetessigester;
Acetophenonylidencyanessigester und Acetessigester;
Mesityloxyd und Acetylaceton sowie Cyanessigestern;
Dimethylakrylsäureester und Acetessigester;

6.) Eine Vereinigung war nicht zu erzielen bei folgenden Kombinationen:
Isopropylidenacetessigester und Acetylaceton, sowie Cyanaceton; Dimethylakrylsäureester und Acetylaceton.

7.) Isopropylidenmalonester und Acetylaceton reagierten nicht in der zu erwartenden Weise miteinander, sondern unter Bildung von 2,4 Dimethyl-cyklobuten-1-karbonsäureester.

8.) Bei der Einwirkung von Cyanessigestern auf Isopropylidenmalonester bezw. auf Isopropylidenacetessigester erfolgt unter Elimination des Malonesters bezw. des Acetessigesters die Bildung von Isopropylidencyanessigestern. Durch eine analoge Reaktion kann.

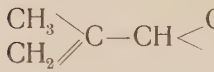
9.) Benzalmalonester durch Umsetzung mit Cyanessigester in α-Cyanzimtsäureester übergeführt werden.

10.) Eine Anlagerung von Natrium-Acetessigester,-Malonester,-Cyanessigester,-Acetylaceton an Isopropylidencyanessigester findet nicht statt.

11.) Hingegen addieren Isobutylidencyanessigester sowie Acetophenonylidencyanessigester Natriumacetessigester mit Leichtigkeit. Deshalb kann

12.) die unter (10) angegebene Indifferenz des Isopropylidencyanessigesters nicht in sterischen Ursachen begründet sein. Es liegt vielmehr die Vermutung nahe, daß

13.) Isopropylidencyanessigester erhebliche Neigung zum Übergang in die Nebenform



aufweisen, was auch durch eine starke Eisenchloridreaktion dieser Stoffe angedeutet wird.

14.) Auch für andere Isopropylidenverbindungen (Isopropylidenacetessigester, Dimethylakrylsäureester) haben sich Hinweise auf gelegentliches Reagieren in der Nebenform finden lassen, obwohl

15.) sämtliche in (13) und (14) genannten Isopropylidenderivate bei der Ozonspaltung nur normale Spaltstücke ergeben haben, was seine Erklärung in den bei dieser angewandten milden Bedingungen finden mag.

16.) Sämtliche genannten Isopropylidenverbindungen, ebenso Isobutyliden- und Acetophenonyliden-cyanessigester erfahren durch Baryt eine normale Verseifung, bezw. Spaltung gemäß dem Schema:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C=C\!<^{CO-} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_2\!<^{CO-}$$

17.) Alkoholisches Alkali hingegen bewirkt eine normale Verseifung (bezw. Spaltung), wie für Isopropylidenmalonester und Isopropylidenacetessigester von anderer Seite angegeben, nur beim Isobutyliden- und Acetophenonylidencyanessigester.

18.) Hingegen erfahren die Isopropylidencyanessigester durch Alkoholat eine komplizierte Umwandlung, bei der in erster Reaktionsphase eine Kondensation zweier Moleküle durch Alkoholabspaltung, in zweiter Reaktionsphase eine oxydative Herausnahme von Methylen, in dritter ein Ringschluß und in vierter eine Reduktion erfolgen. Die entstehenden Produkte besitzen den Charakter hydrierter Cyanphenole.

19.) Mesityloxyd vereinigt sich mit Cyanessigestern nicht nur additiv (Vergl. 5), sondern auch durch Kondensation unter Abspaltung von Wasser. Das entstehende Produkt erfährt Kondensation mit einem zweiten Mol Cyanessigester, was zur Bildung von α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigester

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C(CN)CO-CH(CN)COOR \text{ führt.}$$

20.) Chloracetol kann mit Natriumacetessigester in Alkohol zu einer Verbindung umgesetzt werden, welche als Äthoxyisopropylidenacetessigester anzusprechen ist. Das von Merling und Welde unter dieser Bezeichnung beschriebene unbeständige Additionsprodukt von Äthylat an Isopropylidenacetessigester dürfte infolgedessen eine andere Konstitution, vielleicht die folgende

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=C(COCH_3)C\!\!<\!\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OH \end{matrix}, \text{ aufweisen.}$$

21.) Im Laufe der vorliegenden Arbeit sind folgende Verbindungen neu dargestellt worden:

1.) Isopropylidencyanessigsäuremethylester.
Smp. 20°—21°. Sdp. 93°—95° (7 mm).

2.) Isobutylidencyanessigsäureäthylester.
Sdp. 104°—108° (8 mm).

3.) Isovalerylidencyanessigsäureäthylester.
Nicht rein zu fraktionieren.

4.) Acetophenonylidencyanessigsäureäthylester.
Sdp. 157°—158° (6 mm).

4a.) α-Cyan-β-Methylzimtsäure. Smp. 173°.

5.) Substanz aus Isopropylidencyanessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali. Smp. 135°.

6.) Substanz aus Isopropylidencyanessigsäuremethylester mit alkoholischem Kali. Smp. 178°.

7.) Semikarbazonabkömmlinge von (5). Smp. unscharf.

8.) „ „ (6). „ „

9.) α-Acetyl-ββ-Dimethylpropantrikarbonsäureester. Spaltet beim Erhitzen Alkohol ab und geht über in

10.) 1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2,6-Dikarbonsäureester. Sdp. 185°-195° (10 mm).

11.) Monophenylhydrazon von (10). Smp. 183°—184°

12.) Di-Semikarbazon von (10). Smp. 216°.

13.) Di-Semikarbazid von (12). Smp. 248°.

14.) Bis-Isoxazolon von (10). Smp. 195°.

15.) 1,1-Dimethyl-3,5-Diketo-6-Cyancyklohexan-2-karbonsäureester. Sdp. 190°—200° (18 mm).

16.) 2,4-Dimethylcyklobuten-1-karbonsäureester. Sdp. 103°—105° (18 mm).

17.) 2,4-Dimethylcyklobuten-1-karbonsäure. Smp. 94°.

18.) 1-Brom-2,4-Dimethylcyklobuten-1-karbonsäureester. Sdp. ca. 140—145° (10 mm) starke Zers.

19.) 1-Methyl-1-Äthyl-3,5-Diketo-2-Cyan-cyklohexan-6-karbonsäureester. Sdp. 135°—145° (5mm).

20). 1-Methyl-1-Phenyl-3,5-Diketo-2-Cyan-cyklohexan-6-karbonsäureester. Sdp. 210°—220° (17 mm).

21.) α-Cyan-ββ-Dimethylakrylylcyanessigsäureäthylester. Smp. 130°.

22.) Semikarbazon von (21). Smp. 204°—205°.

23.) Isoxazol von(21). Smp. 113°.

24.) α-Cyan-ββ-Dimethylanilidoakrylsäureanilid. Smp. 209°-210°.

25.) α-Cyan-ββ-Dimethyl-γ-Acetylbuttersäuremethylester.
Sdp. 150°—151° (12 mm).

26.) Semikarbazon des 1,1,3-Trimethyl-5-keto-6-acetylcyklohexens. Smp. 167°.

27.) Pyrazol des 1,1,3-Trimethyl-5-keto-6-acetylcyklohexens.
Smp. 124°.

28.) 1,1-Dimethyl-3,5-Diketocyklohexan-2-karbonsäureäthylester. Sdp. 160°-170° (12 mm).

29.) Äthoxyisopropylidenacetessigester.
Smp. 61°.

Pohstsche Buchdruckerei, Leipzig

Lebenslauf.

Am 5. Januar 1891 wurde ich, Eitel-Fritz Meisel, evangelischen Bekenntnisses und sächsischer Staatsangehörigkeit, als Sohn des Fabrikbesitzers Elias Gustav Meisel und seiner Frau Helene geb. Danckert zu Leipzig geboren.

Von Ostern 1898 bis Ostern 1901 erhielt ich Privatunterricht und besuchte von Ostern 1901 bis Ostern 1910 das Nikolaigymnasium zu Leipzig, welches ich mit dem Reifezeugnis verließ.

Im April 1910 bezog ich die Universität Freiburg i. Br., um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Michaelis 1910 kehrte ich nach Leipzig zurück, an dessen Universität ich bis heute immatrikuliert war. Im August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in das Feldartillerieregiment Nr. 78 ein; doch mußte ich infolge eines Unfalles im November auf unbestimmte Zeit beurlaubt werden.

Während meiner Studienzeit nahm ich an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Dozenten teil:

Himstedt, Kiliani, Oltmanns. — Beckmann, Fischer Hantzsch Herglotz, Le Blanc, Miehe, Paal, Pfeffer, Rassow, Rinne, Scheiber, Stobbe, Wiener. —